

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV	BUGARSZKY ISTVÁN	KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE	VARGA JÓZSEF	'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXXVIII. ÉVFOLYAM 1932.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1932

MAGYAR
KÉMIAI FOLYÓIRAT

HAT VOLUME
A KÉMIAI FOLYÓIRAT TARTALMA

THAT KAROLY

A KÉMIAI FOLYÓIRAT TARTALMA
KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT TARTALMA
KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT

KÉMIAI FOLYÓIRAT

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXVIII. évfolyam 1932.

TARTALOM.

	Oldal
Bicskei József: Új módszer a normál sósav beállítására	25
— Neue Methode zur Einstellung normaler Salzsäure ...	32
— Egy új súlybüretta ismertetése ...	123
Bolberitz Károly: lásd Jendrassik.	
vitéz Cholnoky László: A japán paprika pigmentje	74
— Über das Pigment des japanischen Paprikas ...	79
— lásd Zechmeister.	
Csürös Zoltán: Glükozidok és összetett cukrok szintézise	44
Erdey-Grúz Tibor: Az elektromos kettős réteg szerkezete	111
— Die elektrische Doppelschicht ...	122
Gedeon Tihamér: A magyar bauxit járulékos elegy- részeiről ...	134
— Über die akzessorischen Gemengteile des ungarischen Bauxits ...	140
Hatos Géza: Kompenzációs készülékek használata a p_h értékek különösebb számítás nélkül való meghatá- rozására ...	41
— Über den praktischen Gebrauch der Kompensations- apparate zur Vermeidung der umständlichen Berech- nungen bei den p_h Bestimmungen ...	44
Jendrassik Aladár és Bolberitz Károly: Új víz- mintavevő készülék ...	11
Jelentés a szakosztály üléseiről ...	16, 32, 84, 157
Könyvismertetés ...	16, 157
Kőszegi Dénes: Milyen mangánvegyületté oxidálódik a manganohidroxid?	145
— Was für eine Manganverbindung entsteht bei der Oxydation des Manganohydroxids? ...	149
Lengyel Béla: Az elektromos kettős réteg termodinamikája	98
— Die elektrische Doppelschicht ...	110
Mauthner Nándor: Az aethylpyrogallol szintézise ...	8
— Die Synthese des Aethylpyrogallols ...	11
— A glukometaoxybenzaldehyd szintézise ...	23
— Die Synthese des Glukometaoxybenzaldehydes ...	25
Migray Emőd: Új segédeszköz a bürettában levő folyadék állásának pontos leolvasására ...	83

	Oldal
Náray-Szabó István és Szabó Zoltán: Jód visszanyerése maradékokból	95
— Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen	98
Pap Lajos: Poralakú lisztjavító anyagok kimutatása	123
— Nachweis der pulverförmigen Backhilfsmittel	129
Sándor Zoltán: Az aethylalkohol katalízises oxidációja és észterképzése	1
— Die katalytische Oxydation und Esterifikation des Aethylalkohols	8
Szabó Zoltán: lásd Náray-Szabó.	
Szebellédy László: A stroncium és bárium egymás mellett való meghatározása bromid alakjában	81
— Über die Trennung und Bestimmung des Strontiums und Bariums als Bromid	83
Tauber Márta: Adatok a platina katalizátor ismeretéhez	150
Tóth Géza: Vizsgálatok pálinkáknak katalizátorokkal való mesterséges érleléséről	128
— Untersuchungen über das künstliche Altern von Branntweinen mit Hilfe von Katalysatoren	134
— lásd Zechmeister.	
Urmánczy Antal: Neutrális sóhatás a hangyasav és jód reakciójánál	56
— Über die Neutralsalzwirkung der Reaktion zwischen Jod u. Ameisensäure	74
Vastagh Gábor: Adatok a bórsav mennyiségi meghatározásához	17
Vavrinecz Gábor: Ásványelemzések	140
— Mineralanalysen	144
Zechmeister László és v. Cholnoky László: Festékviaszok előfordulása és vizsgálata	85
— Vorkommen und Untersuchung von Farbwachsen	95
— és Tóth Géza: Vizsgálatok a rákpáncél sósavas lebontásáról	33
— Untersuchungen über die Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure	41
Zsivny Viktor: Az 1930 és 1931 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások	79

4125

8
1934
MAGYAR

CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1932. JANUÁR

✓ XXXVIII. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1932

TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Sándor Zoltán:</i> Az etilalkohol katalizises oxidációja és észterképzése	1
— Die katalytische Oxydation u. Esterifikation des Äthylalkohols	8
<i>Mauthner Nándor:</i> Az etylpyrogallol szintézise	8
— Die Synthese des Aethylpyrogallols	11
<i>Jendrassik Aladár és Bolberitz Károly:</i> Új vízmintavevő készülék . .	11
Könyvismertetés	16
Jelentés a szakosztály 253. üléséről	16

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvi kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje.

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSERE

XXXVIII. KÖTET.

1932. JANUÁR

1. FÜZET.

Az etilalkohol katalizises oxidációja és észterképzése.*

Dr. Sándor Zoltán-tól.

A szesz italok mesterséges érlelésére irányuló kísérleteimnél előzetes tanulmányokat végeztem különböző fémoxid-katalizátorokkal, hogy azoknak az etilalkoholra kifejtett oxidációs és észterképző hatását megismerjem. Úgy vélem, nem lesz érdektelen, ha ezen kísérletek eredményeit közlöm.

Ismeretes, hogy az oxidációt bizonyos fémek és fémoxidok elősegítik. *Philipps*¹ szerint az alkalmazható fémek hatásuk sorrendjében a következők: Os, Pd, Pt, Rh, Ir, Au. Ezek azonban olyan drága fémek, hogy kísérleteimnél alkalmazásukra nem gondolhattam s ezért más katalizátorokhoz, a fémoxidokhoz folyamodtam. A fémoxidok ugyanis úgy az oxidációt, mint az észterképződést elősegítik.

Ami a katalizises oxidációt illeti, arra vonatkozóan *Brückner*² könyvében találunk felvilágosítást. Általában gázoknak oxigéntartalmú gázokkal való oxidálására a legkedvezőbb hőmérséklet a 350–450 C° közötti; katalizátorok vanádiumpentoxid, molibdénsavanhidrid, titán-dioxid, óndioxid, urántrioxid és platinszivacs lehetnek. *Stoecklin*³ alkoholok oxidációjára vastannátot és hidrogénperoxidot alkalmazott; ilyen módon az etilalkohol oxidációja aldehiden keresztül egészen ecetsavig megy.

Észterek katalizises előállításával *Sabatier* és *Mailhe*⁴ foglalkozott. Ezekből a kísérletekből kitűnt, hogy az alkoholokat száraz úton fémoxid-katalizátorok jelenlétében lehet észterekké alakítani. Így például thorium- és titándioxid jelenlétében a sav és alkohol elegyéből 300 C°-on jelentős mennyiségű észter képződik. Benzoésav és különböző alkoholok elegyénél a kitermelés ezen a hőfokon több mint 95%. Ugyanígy előállíthatók az alifás savak észterei is különféle alkoholokkal, amikor az észterképződés 91% körül ingadozik. Jobb a kitermelés, ha az alkohol mennyisége több és fordítva: nagy savfeleslegnél az összes alkohol alakítható észterré. Thoriumdioxid alkalmazásakor 300 C° felett mellékreakció következik be és a szimmetrikus R.CO.R keton keletkezik. Az észterképződés a hőmérséklettel egye-

* Dolgozat a m. kir. József-Műegyetem Élelmiszerchemiai tanszékéről. — Vezető: *Dr. Vuk Mihály* műegy. ny. r. tanár.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 568 (1884).

² Katal. Reaktionen i. d. org. chem. Industrie, Dresden 1930.

³ Zeitschr. f. Spiritusindustrie **33**, 6 (1910).

⁴ Chem. Ztg. **37**, 777 (1913).

nes arányban bizonyos határig emelkedik, azon túl azonban már bomlás következik be. Így 330, 350, sőt 400 C° fölé hevítve a katalizátort, az észterképződés csökken s végül visszanyerjük a savat és az alkoholt.

Az elmondottakból láttuk, hogy az említett fénoxidok úgy az oxidációt, mint az észterképződést elősegítik; kérdés már most, hogy milyen formában, milyen alakban lehet ezeket alkalmazni.

Ismeretes, hogy a hatás annál jobb, minél likacsosabb, finomabb eloszlású, nagyfelületű a katalizátor. Ezt legcélszerűbben úgy érjük el, ha a katalizátort valamilyen közömbös anyagra, hordozóra leválasztva alkalmazzuk. A felület hatására vonatkozólag Józsa⁵ kísérleteiből kitűnt, hogy a legjobb az aktív szén. Kísérleteimhez katalizátor-hordozóul horzsakövet választottam s hogy a katalizátorokból lehetőleg egyenlő mennyiséget használhassak fel, úgy jártam el, hogy teljesen tiszta, mosott és izzított horzsakövből 6–8 mm átmérőjű szemcskéket szitáltam ki s erre vittem rá a fénoxidot. A megfelelő fémnitrátoldatot horzsakövel szárazra pároltam, azután levegő- vagy oxigén áramban kiizzítottam. Ilyen módon kaptam a következő fénoxidokat: CeO , Co_3O_4 , CuO , NiO , PbO , ThO_2 , UO_2 és V_2O_5 . Ezeknek az oxidoknak a hordozóra való rávitele semmi különösebb nehézséggel nem járt; már sokkal körülményesebb volt a titán- és molibdén-oxidok előállítás. Titándioxidot káliumpiroszulfáttal összeolvastva feltártam, az olvadékot kénsavas vízzel kilúgoztam és ebből káliumhidroxiddal leválasztottam az ortotitánsavat (H_4TiO_4), melyet azután savban feloldottam. Ebbe az oldatba horzsakövet kevertem, bepároltam és izzítás útján jutottam a TiO_2 katalizátorhoz. Molibdénoxidot úgy állítottam elő, hogy tiszta ammoniummolibdénátot oldva, horzsakövel bepároltam, majd több órán át 150 C°-on melegítettem, végül sötétvörös izzáson oxigénáramban 4–5 órán át hevítettem. Ezeken kívül kipróbáltam még az aktív kovásv hatását is, melyet a kölni Erzröst Gesellschaft-tól szereztem be. Itt kell megemlítenem, hogy a katalizátorok hosszabb használat után kimerülnek, részben redukálódnak, ha azonban nem porlódnak le a hordozóról, egyszerű izzítással regenerálhatók.

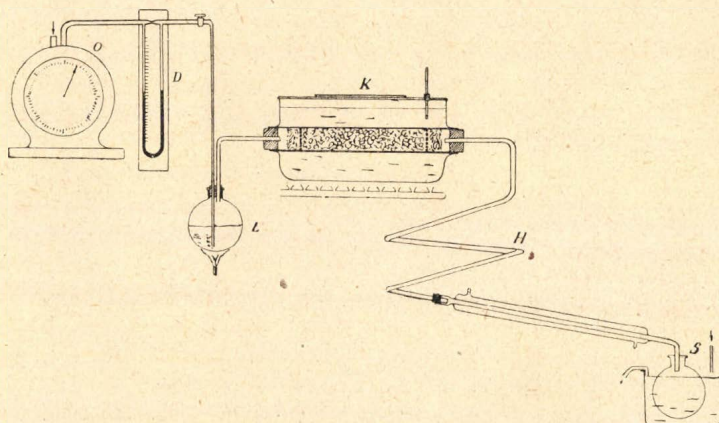
Kísérleteimet úgy hajtottam végre, hogy az alkoholt desztillálva, a gőzét levegővel elegyítettem s ezt vezettem át a katalizátor-rétegen. Ezután levegő-, majd vízhűtést alkalmazva, a lecsapódott gőzöket szedőben fogtam fel. Berendezésemet a mellékelt ábra szemlélteti. A lepárlandó folyadékot L lombikban melegítettem, a befűjtött levegőmennyiséget O órán mértem, míg a sebességet D differenciálmánométerrel ellenőriztem. A gőzök levegővel elegyítve jutottak a K kazánban elhelyezett és a katalizátort magában foglaló kontaktsőbe. Általában célszerűbbnek mutatkozik a katalizátort függőleges irányban elhelyezni, ez a megoldás azonban nehézkesebb és költségesebb is; ezért a vízszintes megoldást választottam. Maga a kazán tulajdonképpen rézből készült vízfürdő volt, amelyen keresztül nehezen olvadó jénai üvegcső volt fektetve a benne elhelyezett katalizátorral. Az egész cső hossza 45 cm, átmérője 22 mm; a csőből 30 cm hosszú rész

⁵ Magy. Chem. Folyóirat 32, 38 (1926).

feküdt a fürdőben, a katalizátorral megtöltött rész hossza 25 cm. A gőzelegy üveggyapoton és likacsos porcellánlemezen áthaladva jutott a katalizátorral megtöltött térbe, innen ismét likacsos porcellánlemezen és üveggyapoton keresztül (mely az esetleges magávalragadt por felfogására szolgált) *H* léghűtésű csőbe, ebből vízhűtőbe s onnan az állandóan folyó vízzel hűtött *S* szedőbe.

Úgy az oxidációra, mint az észterképződésre 300 C° lett volna alkalmas; ilyen magas hőmérséklet előállítására alkalmas fürdő azonban nem állt rendelkezésemre, ezért kísérleteimnél olajfürdővel csak 200 C°-ig emeltem a hőmérsékletet. A katalizátor hőmérsékletét az olajfürdőbe helyezett hőmérővel mértem, miután előzőleg meggyőződtem arról, hogy az az olajfürdő hőmérsékletét rövid idő alatt felveszi.

A készülék megindítása úgy történt, hogy először az olajfürdőt melegítettem fel s körülbelül 1 óra hosszat tartottam a kívánt hőmér-



sékleten; ekkor kezdtem csak a desztillálólombikban levő anyagot melegíteni s a forrás kezdetén vezettem be a levegőt. Kísérleteim mind 4 órás időtartamúak voltak, úgy szabályozva a lombik alatt égő lángot, hogy ezen idő alatt 1 liter alkohol párologjon át. Az elhasznált levegőmennyiséget a gázóra mutatta; ezt a differenciálmánométer segítségével úgy szabályoztam, hogy a kísérlet tartama alatt pontosan 100 liter, azaz óránként 25 liter menjen át.

A keletkezett reakciótermékek mennyiségét két tényező befolyásolja: az egyik az oxidálásra használt levegőmennyiség, másik az az idő, ameddig a gőzelegy a katalizátorral érintkezik. Ezért ismerni kellett a befújtatott levegő mennyiségét, amit a gázóráról olvastam le, továbbá a levegő, illetőleg a gőzzel elegyített levegő sebességét, amit a kísérlet folyamán a közbeiktatott differenciálmánométerrel állandóan ellenőriztem. Nyilvánvaló, hogy az érintkezési idő függ a gázsebességtől s így ennek kiszámításához ismernünk kellene a gázsebességet, amit azonban más elgondolással elkerülhetünk. Egyrészt a gázsebesség megadása egyáltalában nem volna jellemző adat, mert ezáltal csak arra kapnánk felvilágosítást, hogy a katalizátorral töltött

cső keresztmetszetén az időegységben mennyi gáz halad át; másrészt ennek kiszámítása a mi esetünkben, amikor apró szemecskékkel megtöltött csőről van szó, ahol ellenállás lép fel, igen körülményes volna. De hogy az összehasonlítás mégis lehetséges legyen, továbbá hogy reprodukálható eredményeket közöljek, megadom azt az időt, mely alatt a gáz egy részecskéje áthalad a katalizátorrétegen; ez pedig a tulajdonképeni érintkezési idő. Ennek kiszámítása a következő: vízzel kimértem a katalizátorral töltött kontakteső szabadterfogatát, melyet 50.6 cm^3 -nek találtam; a gázóráról leolvastam a katalizátoron áthaladt levegő-gőzkeverék mennyiségét, mely óránként 25 liter volt. A keverékterfogat és a szabadterfogat, továbbá az időegység és a keresett érintkezési idő egyenes arányban állanak, miből következik tehát, hogy ezen idő másodpercekben:

$$t'' = \frac{3600 \times 50.6}{25000} = 7.28$$

Magától értetődik, hogy az abszolút érintkezési időt ennek ellenére sem ismerjük, de ez minden kísérletnél ugyanaz maradt, miután a fenti érintkezési idő és a katalizátor szemecskénagysága, valamint mennyisége is változatlan volt.

Bizonyos, hogy a befújtatott levegő mennyiségével arányosan változik az oxidációs termékek mennyisége is, én azonban csupán a hőfok emelkedésével a különböző katalizátorok hatására beálló változásokat vizsgáltam.

Az oxidációs kísérleteket tiszta 50%-os alkohollal végezve, minden egyes katalizátorral három kísérletet hajtottam végre 100, 150 és 200 C°-on. A kapott eredményeket az I. táblázat tünteti fel. Az 1—9. sz. kísérleteknél az alkohol 50.62 tf°/o = 43.07 súly %/o-os, a 10—12. sz. kísérleteknél 51.14 tf°/o = 43.55 súly %/o-os volt. Az ecetsavtartalom 0.7 mg volt. Megelőzőleg azonban még egy kísérletsorozatot végeztem annak megállapítására, hogy vajjon ha az alkoholgőzöket levegővel keverve katalizátor nélkül csak hő hatásának teszem ki, bekövetkezik-e valamilyen változás? Az eredményekből az tűnt ki, hogy a savtartalom nem változik, csak valamelyes aldehidképződés észlelhető, ez azonban olyan csekély, hogy azt figyelmen kívül hagyhatjuk.

Ha a táblázatot nézzük, az első pillanatban feltűnik az alkoholtartalom ingadozása, mert a készülékben mindig marad egy kevés vissza, nem lehet a kísérlethez vett mennyiséget teljesen visszanyerni.

A keletkezett acetaldehid mennyiségét a táblázat 3. hasábjára tünteti fel. Kitérünk ebből, hogy az oxidáció a hőfokkal emelkedik, de a hatás nem minden katalizátornál egyforma. Igen erős oxidáló hatás mutatkozik 200 C°-on kobalt- és vanádiumoxid katalizátornál; előbbinél 41, utóbbinál 14 mg aldehid keletkezett. Mindkét esetben 150 C°-on még alig tapasztalunk oxidációt, míg 200 C°-on már jelentős az oxidáló hatás.

I. táblázat.

Oxidációs kísérletek tiszta alkohollal.

Katalizátor	Hőfok C	Alkohol tf%	súly%	Aldehyd g CH_3CHO	Sav g CH_3COOH
1. üres	100	50.88	43.31	0.0001	0.0006
1. készüléken	150	50.73	43.17	0.0002	0.0006
	200	50.62	43.07	0.0002	0.0006
2. PbO	100	49.59	42.10	0.005	0.0007
	150	49.00	41.56	0.004	0.0013
	200	51.44	43.84	0.004	0.0013
3. CuO	100	51.49	43.89	0.005	0.0015
	150	51.14	43.55	0.004	0.0013
	200	51.14	43.55	0.004	0.0007
4. NiO	100	49.48	42.00	0.003	0.0013
	150	49.17	41.71	0.003	0.0013
	200	49.22	41.76	0.002	0.0016
5. Co_3O_4	100	50.37	42.83	0.002	0.0011
	150	50.06	42.54	0.0008	0.0013
	200	50.93	43.36	0.0415	0.0016
6. ThO_2	100	50.43	42.88	0.002	0.0011
	150	50.75	43.17	0.002	0.0011
	200	50.57	43.02	0.004	0.0010
7. CeO	100	50.52	42.98	0.003	0.0012
	150	49.74	42.25	0.002	0.0012
	200	50.47	42.93	0.007	0.0010
8. MoO_3	100	49.17	41.71	0.002	0.0012
	150	49.74	42.25	0.003	0.0012
	200	49.33	41.85	0.003	0.0013
9. V_2O_5	100	50.16	42.64	0.002	0.0013
	150	50.68	43.12	0.002	0.0011
	200	50.98	43.41	0.0143	0.0014
10. TiO_2	100	51.74	44.13	0.004	0.0043
	150	51.29	43.70	0.005	0.0017
	200	51.74	44.13	0.002	0.0014
11. UO_2	100	50.78	43.22	0.003	0.0013
	150	51.94	44.32	0.003	0.0013
	200	51.44	43.84	0.003	0.0014
12. SiO_2	100	51.03	43.46	0.006	0.0013
	150	51.54	43.94	0.006	0.0013

A savtartalom változását a táblázat utolsó hasábjába tünteti fel: a savtartalom minden esetben magasabb, mint az eredeti alkoholban, de feltűnő, hogy nem mindig a magasabb hőmérsékleten keletkezett

több sav. Némely esetben ugyanis az ecetsav a 100 C°-on átdestillált alkoholban több, mint a 150, vagy 200 C°-on destilláltban. Ebből azonban nem szabad azt a téves következtetést levonnunk, hogy az alkohol, illetőleg az acetaldehid további oxidációja ecetsavvá alacsonyabb hőmérsékleten jobb, mint magasabb hőmérsékleten. Ezeket a kísérleteket ugyanis sorozatosan egymásután végeztem s közben a katalizátort nem cseréltem. Így nagyon valószínű, hogy a katalizátor — mire a magasabb hőfokon végzendő kísérlethez jutottam — részben redukálódott, kimerült s így nem fejthette ki teljes hatását.

II. táblázat.

Oxidációs és észterképződési kísérletek alkohollal.

	Katalizátor és hőfok C	Alkohol		Aldehid g	Sav g	Észter g
		tf°/o	súly°/o	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	CH ₃ COOC ₂ H ₅
1. PbO	125	53·68	45·97	0·030	0·055	0·013
	200	53·58	45·88	0·034	0·063	0·011
2. CuO	125	53·73	46·02	0·041	0·063	0·010
	200	53·19	45·50	0·037	0·064	0·009
3. NiO	125	53·92	46·21	0·045	0·059	0·009
	200	53·73	46·02	0·042	0·062	0·008
4. Co ₃ O ₄	125	52·09	44·46	0·105	0·065	0·009
	200	52·69	45·03	0·041	0·058	0·010
5. ThO ₂	125	53·92	46·21	0·041	0·058	0·008
	200	52·29	44·65	0·042	0·062	0·013
6. CeO	125	53·92	46·21	0·038	0·060	0·008
	200	54·26	46·53	0·042	0·056	0·019
7. MoO ₃	125	53·73	46·02	0·040	0·041	0·008
	200	54·84	47·09	0·044	0·062	0·008
8. V ₂ O ₅	125	55·27	47·51	0·036	0·037	0·008
	200	53·39	45·69	0·077	0·062	0·011
9. TiO ₂	125	54·65	46·90	0·038	0·051	0·008
	200	54·12	46·39	0·044	0·060	0·011
10. UO ₂	125	54·26	46·53	0·041	0·047	0·007
	200	53·39	45·69	0·053	0·061	0·010
11. SiO ₂	125	53·92	46·21	0·038	0·028	0·008
	200	54·26	46·53	0·037	0·059	0·021

Az észterképződést hasonló módon tanulmányoztam; ehhez a kísérletsorozathoz azonban már nem tiszta alkoholt használtam, hanem hozzáadtam ecetsavat és izoamilalkoholt, valamint acetaldehidet is (ecetsav 100 cm³-ben 0·063 gr, amilalkohol 0·141 gr, acetaldehid 0·045 gr). Az előző sorozatban ugyanis oly kevés sav volt jelen, hogy nem volt meg a valószínűsége annak, hogy mérhető mennyiségű észter keletkezzék. A második kísérletsorozat eredményeit a II. táblázatban

foglaltam össze. Az 1—6. sz. kísérleteknél az alkohol $53.34 \text{ tf}\% = 45.64 \text{ súly}\%$ -os, tartalmaz 45 mg acetaldehidet és 66 mg ecetsavat 100 cm^3 -ben. A 7—11. sz. kísérletnél az alkohol $54.65 \text{ tf}\% = 46.90 \text{ súly}\%$ -os, tartalmaz 47 mg aldehidet és 64 mg ecetsavat 100 cm^3 -ben. A kísérleteket az előbbiekhöz hasonló módon hajtottam végre avval a különbséggel, hogy most már az egyes katalizátoroknál csak két hőfokot (125 és 200 C°) alkalmaztam. A tiszta alkohollal végzett kísérletekből kitűnt ugyanis, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a katalizátor hatásában nagyobb különbségek nem mutatkoznak.

Az alkoholtartalom itt is némi ingadozást mutat (a már említett okok miatt). Feltűnő, hogy az acetaldehid mennyisége két eset kivételével az átpárolt alkoholban kevesebb, mint az eredeti anyagban, aminek valószínű magyarázata az, hogy még az alkalmazott erélyes hűtés sem volt elegendő ahhoz, hogy az acetaldehidnek szobahőfokon bekövetkező párolgását megakadályozza. Magas aldehidtartalmat mutat a kobalt- és vanádiumoxid katalizátorokon átvezetett alkohol, ugyanúgy, mint ahogy azt az előző kísérletsorozatnál, a tiszta alkoholnál láttuk. Különbség csupán az, hogy ott 200 C° -on volt jobb az oxidáció, míg ebben az esetben 125 C° -on sokkal több aldehid keletkezett, mint 200 C° -on; valószínűleg a katalizátor kimerülése miatt.

Ami az ecetsavat illeti, az minden esetben kevesebb volt, mint az eredeti anyagban; azonban a sav egy része itt észterképződésre használtatott el. Oka ennek továbbá az is, hogy (lévén magas forráspontú anyag) nem lehet a készülékből tökéletesen kihajtani, egy kevés mindig benne marad.

A táblázat utolsó hasábjában van a keletkezett ecetészter mennyisége feltüntetve. Ebből kitűnik, hogy majdnem minden katalizátornál — amint az az elmondottakból várható is volt — magasabb hőmérsékleten több észter keletkezett; ez a mennyiség általában 9 — 10 mg körül mozog. Feltűnő sok észter keletkezett 200 C° -on ceroxid és kavasav hatására.

Végül meg kell említenem azokat a módszereket, melyeket a vizsgálataim folyamán használtam:

1. *alkoholtartalom*: a desztillátumnak $+15 \text{ C}^\circ$ -on piknométerrel meghatározott fajsúlyából állapítottam meg;

2. *összes sav*: 50 — 100 cm^3 alkoholt néhány csepp alkoholos fenolftalein jelenlétében $n/10$ nátriumhidroxiddal titráltam és az eredményt ecetsavban fejeztem ki;

3. *illó sav*: 50 cm^3 alkoholt vízgőzdesztillációnak vetve alá, 200 cm^3 -t átpároltam, ezt fenolftalein jelenlétében $n/10$ lúggal titráltam és ecetsavra számítottam át;

4. *aldehid*: *Rieter*,⁶ illetőleg *Ripper*⁷ szerint úgy jártam el, hogy 100 cm^3 -es lombikban 20 cm^3 káliumbiszulfit-oldathoz hozzáadtam 50 cm^3 anyagot s lezárva 4 órán át állni hagytam. Ezután 50 cm^3 -t kivéve normállúgba folytattam bele és negyedórára félretettem. A lombikban maradó részben gyorsan meghatároztam a szabad kénessavtartalmat, majd negyedóra múlva a másik részben az összes kénessavat

⁶ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **34**, 237 (1896).

⁷ Monatshefte f. Chemie **21**, 1079 (1900).

(jóddal való titrálással). A két titrálás eredményének különbsége adja az aldehidhez kötött kénessav mennyiségét, melyet azután acetaldehidre számítottam át;

5. *összes észter*: 50—100 cm³ anyagot ugyanannyi vízzel felhígítva egész kevés maradékig ledesztilláltam; a párlatot jénai lombikban (szilárd fenolftaleint adva hozzá) pontosan közömbösítettem, majd feles lúg hozzáadása után, egy órán át visszacsepegő hűtővel forraltam. Lehűtve a lúg feleslegét n/10 kénsavval titráltam; az eredményt ecetészterben adtam meg.

*

Kísérleteim eredményeit összefoglalva tehát azt látjuk, hogy az alkalmazott fénoxid katalizátorok jelenlétében úgy az oxidáció, mint az észterképződés simán megy. Oxidálásra legjobban beváltak a vanádium- és kobaltoxidok, míg észterifikáló hatásukat tekintve legjobbnak a ceroxid és kovásva bizonyult; mindkét esetben a vizsgált határok között, a legkedvezőbb hőmérséklet 200 C°. Magasabb (300 C°) hőmérsékleten és nagyobb felületű katalizátorral jobb eredmények várhatók.

Die katalytische Oxydation und Esterifikation des Äthylalkohols.

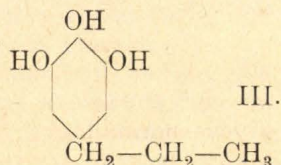
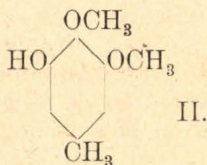
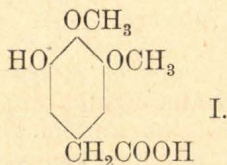
Es wurde die Oxydation und Esterifikation des Äthylalkohols mit 11 verschiedenen Metall oxyden (als Katalysatoren) auf trockenem Wege versucht. Es ergab sich, dass die Oxydation am besten bei Verwendung von V₂O₅ und Co₃O₄ abläuft; während bezüglich Esterifizierung CeO und SiO₂ den besten Erfolg gaben. Als Wärmegrad wurden Temperaturen von 100, 125, 150 und 200 C° benutzt und diese letzte als Optimale gefunden.

Dr. Ing. Z. von Sándor.

Az aethylpyrogallol szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

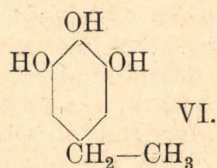
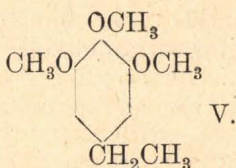
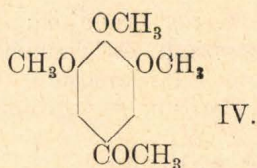
A pyrogallol homologjai közül, a növényi anyagok szétbontásakor fellelték a methyl és propylpyrogallolt. Az ibolyagyökérből (Iris florentina) *Tiemann* és *de Laire*² egy iridinnek nevezett glükozidet különítettek el, egy vegyületet, amely hidroliziskor d-glukozra, iretolra és iridinsavra bomlik szét. Egynéhány éve,³ hogy az iridinsav (I.) szintézisét közöttem és mivel az iridinsav hevítéskor széndioxid kiválása közben dimethylpyrogallolra (II.) bomlik, úgy ezzel egyúttal a dimethylmethylpyrogallol (III.) szintézisét is létesítettem.



¹ A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Ber. 26, 2010 (1893).

³ Ann. der Chemie 449, 102 (1926); Math. és Term. Ért. 1926.



Hoffmann¹ a fakátrányból ezen dimethylmethylpyrogallolnak egy izomerjét különítette el. A Ramalina diracerataból elkülönített phenolnak az oxydivarinnek (III.) egynéhány évvel ezelőtt eszközölt szintézise által kimutattam,² hogy e vegyület szerkezetére nézve egy propylpyrogallol. Ismeretlen volt eddig az aethylpyrogallol (VI.), amelynek szintézisére kiindulási anyag gyanánt az általam már régebben előállított trimethylgallacetophenont³ választottam. Ezen keton redukciójakor zinkamalgammal Clemmensen módszere szerint a trimethylaethylpyrogallol (V.) képződött. A methylcsoportok lehasítása által e vegyületből jóddihidrogénsavval az aethylpyrogallol (VI.) állott elő. Szintúgy kísérleteket végeztem oly célból, hogy a trimethylgallus-aldehyd közvetlen redukciójakor zinkamalgammal a methylpyrogallolt állítsam elő, de e kísérletek meddőök maradtak, mert e vegyület redukciójakor teljesen elgyantásodik. Mindazonáltal ezen kísérletek a trimethylgallus-aldehyd egy kényelmes előállítási módjához vezettek, amely vegyület számos e csoportba tartozó szintézis céljaira igen alkalmas kiindulási anyag.

Kísérleti rész.

Trimethylaethylpyrogallol.

Az alábbi kísérletekhez szükséges trimethylgallacetophenont előbbi adataim szerint⁴ állítottam elő.

E keton redukálása végett 14 g-jához 73 g amalgamozott zinket adunk és 220 cm³ sósavval (1 rész tömény sósav + 1 rész víz) 8 óra hosszat heves forrásban tartjuk. Forralás közben még 110 cm³ tömény sósavat adunk lassacskán hozzá. Ezután a folyadékot éterrel többször kivonjuk, az éteres oldatot nátronlúggal összerázzuk és kalciumkloriddal szárítjuk. Az oldószert elpárologtatjuk, a visszamaradó olajos terméket desztilláljuk. A középső frakció 12 mm nyomás alatt 148–149 C°-on desztillál. Termelés 3 g.

4590 mg anyag adott: 11.295 mg CO₂-t és 3.485 mg H₂O-t.

A C₁₁H₁₆O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 67.34%, H = 8.11%.

Kísérletileg talált értékek: C = 67.11%, H = 8.43%.

Aethylpyrogallol.

A methylcsoportok lehasítására 2 g trimethylaethylpyrogallolt 10 cm³ tömény jóddihidrogénsavval (1.96) 5 óra hosszat hevítünk. Ezután az oldatot vízzel elegyítjük, a visszamaradt kevés változatlan

¹ Ber. 8, 66 (1875); 11, 329 (1878); 12, 1371 (1879).

² Math. és Term. Ért. 1926; Journ. für prakt. Chem. 112, 268 (1926).

³ Math. és Term. Ért. 1911; Journ. für prakt. Chem. 82, 275 (1910).

⁴ Journ. f. pr. Ch. 82, 275 (1910); 112, 270 (1926).

kiindulási anyagról leöntjük és többször éterrel kioldjuk; az éteres kivonatot nátriumtioszulfátoldattal összerázzuk és vízmentes nátriumszulfáttal szárítjuk. Az éter lepárlása után visszamaradó termék mihamar megdermed. Ezt agyagtányéron szárítjuk és ligroinból kristályosítjuk át. *Olv. p.* 86–87 °C.

4.155 mg anyag adott: 9.530 mg CO₂-t és 2.510 mg H₂O-t.

A C₈H₁₀O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 62.34%, H = 6.49%.

Kísérletileg talált értékek: C = 62.50%, H = 6.71%.

Az aethylpyrogallol könnyen oldódik éterben és alkoholban. A vegyület nehezen oldódik hideg ligroinban, ellenben könnyebben melegben. A vegyület alkoholos oldatát vasklorid ibolyaszínűre festi.

Trimethylgallusaldehyd.

A fentebbi vegyület előállítására már régebben¹ egy célszerű előállítási módszert ajánlottam, mely szerint a trimethoxybenzoylcyanid elszappanosításakor előálló ketosav hevítésekor szénsav kiválása közben az aldehyd képződik. A savkloridoknak a *Rosenmund-féle*² katalizises redukciójának megismerése óta és ezen reakciónak a metadimethoxybenzoylchloridra való alkalmazása által³ a trimethylgallusaldehydet a trimethylgalloylchlorid redukciója útján állítom elő, amely utat már *Späth*⁴ is választotta.

Az alábbi kísérletekhez szükséges trimethylgallussavat előírásom⁵ szerint nyertem. A savból foszforpentaklorid segítségével a kloridot állítottam elő és további tisztítás céljából vákuumban desztilláltam. A katalizises redukciót a következőképen eszközöljük:

4 g trimethylgallussavkloridot feloldunk 15 cm³ fémnátrium felett szárított toluolban, 2 g palladium-bariumszulfát katalizátort adunk hozzá és a redukciós csövön át 5 óra hosszat száraz hidrogén-áramot vezetünk keresztül. Az egész reakció alatt a redukciós csövet egy olajfürdő segítségével állandóan 110 °C-ra hevítjük. Ezután a katalizátort még melegen leszűrjük és meleg benzollal jól kimossuk. Több kísérletből származó benzolos kivonatokat összegyűjtjük, az oldószeret vákuumban elpárologtatjuk és a visszamaradó terméket éterben oldjuk. Az éteres oldatot híg nátronlúggal összerázzuk, miáltal a trimethylgallussav feloldódik és a lúgos oldatnak sósavval való megsavanyítása után kinyerünk. Termelés 4.6 g 40 g kloridból. Az éteres oldatot ezután 40%-os nátriumbiszulfítoldattal rázzuk. Az aldehydnek kiváló biszulfítvegyületét vízben oldjuk, tömény sósavat adunk hozzá és vízfürdőn való hevítés által szétbontjuk. Lehűléskor az aldehyd legnagyobb része kiválik, ezt leszűrjük és az oldatban maradt részt az anyalúgnak éterrel való kioldásával nyerjük. A nyers-terméket agyagtányéron szárítjuk és ligroinból átkristályosítjuk. Termelés 15.6 g tiszta aldehyd 40 g kloridból. A nátronlúggal és biszulfítoldattal összerázott éteres oldatban egy melléktermék van, amely

¹ Ber. 41, 920 (1908); Magyar Chem. Folyóirat 1909. évf. 1. lap.

² Ber. 51, 585 (1918).

³ Journ. pr. Ch. 100, 176 (1920).

⁴ Monatsh. 40, 142 (1919).

⁵ Organic Synthesis 6, New-York 1926.

nem mutat aldehidreakciókat. Az étert ledesztilláljuk, a visszamaradó terméket agyagtányéron szárítjuk és ligroinból kristályosítjuk át. Termelés 7·7 g. A termék a *Späth* által közölt analitikai adatokhoz egészen közelfekvő eredményeket szolgáltatott:

3·910 mg anyag adott: 8·800 mg CO_2 -t és 2·210 mg H_2O -t.

Kísérletileg talált értékek: C = 61·38%, H = 6·27%.

A termék olvadáspontját 107 C°-on észleltem. Ezen vegyület szerkezetének felderítésével továbbra is foglalkozom.

A trimethylgallusaldehyd redukciójához e vegyület 15 g-ját, 78 g amalgámozott zinkkel és 240 cm³ sósavval (120 cm³ tömény sósav = 120 cm³ víz) 7 óra hosszat visszafolyó hűtőcsővel forraljuk. Közben lassacskán kis adagokban még 160 cm³ tömény sósavat adunk hozzá. Ezután a reakciós folyadékot többször éterral kivonjuk, az oldatot nátronlúggal összerázzuk és az étert ledesztilláljuk. A visszamaradó olajos termék a desztillációkor teljesen elbomlott.

Die Synthese des Aethylpyrogallols.

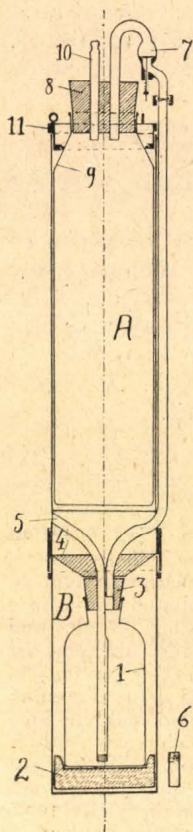
Von F. Mauthner.

Von den Homologen des Pyrogallols sind beim Abbau von Pflanzenstoffen das Methyl- und das Propylpyrogallol erhalten worden. Aus der Veilchenwurzel (*Iris florentina*) haben F. Tiemann und G. de Laire ein Iridin genanntes Glykosid isoliert, eine Substanz, die bei der Hydrolyse in d-Glucose, Iretol und Iridinsäure zerfällt. Vor einigen Jahren führte ich die Synthese der Iridinsäure durch, und da diese Säure durch Kohlensäure Abspaltung in Dimethylpyrogallol übergeht, ist damit auch die Synthese dieses Stoffes vollbracht. Aus dem Holzteer wurde von Hoffmann ein mit diesem isomeres Dimethylpyrogallol isoliert. Das aus *Ramalina diracerata* isolierte Phenol Oxydivarin ist, wie meine vor einigen Jahren ausgeführte Synthese zeigte, ein Propylpyrogallol. Unbekannt ist bisher das Aethylpyrogallol zu dessen Synthese ich als Ausgangsmaterial das schon früher von mir dargestellte Trimethylgallacetophenon wählte. Dieses Keton lieferte bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink nach Clemmensen das Trimethyläethylpyrogallol. Durch Abspaltung der Methylgruppen aus diesem Aether mittels Jodwasserstoffsäure wurde das Aethylpyrogallol erhalten. Auch führte ich Versuche aus, um aus dem Trimethylgallusaldehyd direkt durch Reduktion mit amalgamiertem Zink zum Methylpyrogallol zu gelangen; diese Versuche schlugen aber fehl, da der Aldehyd hierbei verharzte. Indessen führten diese Versuche zu einer bequemen Darstellungsweise des für viele Synthesen anwendbaren Trimethylgallusaldehyds. (Erschienen im Journal für prakt. Chemie 129, 281 [1931].)

Új vízmintavevő készülék.

Jendrassik Aladár és Bolberitz Károly-tól.

Vízvezeték-ből, szivattyús kutakból vagy felszíni vizekből kémiai vizsgálatához mintát venni nem okoz különösebb nehézséget. Gyakran azonban nehezen hozzáférhető, vagy mélyebb helyekről, esetleg valamely vízréteg bizonyos mélységéből kell a vízmintát venni. Ilyenkor már megfelelő mintavevő készülékre van szükség. Bonyolulttá válik a mintavétel akkor, ha a vízben oldott gázok, könnyen illanó anyagok vizsgálatára van szükség, ami pedig elég gyakran felmerülő probléma. Ha ugyanis mintavétel közben a víz a környező levegővel érintkezik, vagy azzal keveredik, részben apró légbuborékokat ragadhat magával a mintáüvegbe, részben a levegő oxigénjét, nitrogénjét



1. ábra.

oldhatja, vagy saját szénsav- vagy kénhidrogéntartalmából veszíthet. Vízvezetéknel magában a vezetékben levő víz vétele ilyenkor is aránylag egyszerű, mert ha a vizet egy gummicső és egy hozzákapcsolt üvegcső segélyével huzamosabban a mintavevő edény alára vezetjük és így az edényt a levegő kiűzése után többször átöblítjük, a végén a mintaüvegben maradó víz már eredeti gáztartalmával rendelkezik. Másképp áll azonban az eset, ha a vízvezeték vizét szolgáltató kutak, vagy szivattyús kutak vizével akarunk ilyen vizsgálatokat végezni. A szivattyúzás ugyanis a víz oldott gáztartalmában jelentékeny változást idézhet elő. Ilyen esetben, vagy bármely más még kevésbé hozzáférhető vízforrás esetén, ha az oldott gázok mennyiségét a vízben pontosan és a valóságnak megfelelően akarjuk meghatározni, erre a célra szerkesztett különleges mintavevő készülékek használata szükséges.

Több ilyen készüléket szerkesztettek már, azonban egyik sem mondható tökéletesnek. Leggyakrabban *Spitta* és *Imhof* kétféle készülékét szokták erre a célra ajánlani. Ezek valóban jól is működő készülékek és céljuknak bizonyos fokig meg is felelnek, azonban számos hátrányuk és tökéletlenségük is van. Közös hibájuk, hogy mindkettő terjedelmes és így fúrásoknál, csőkutaknál, éppen ahol leggyakrabban van szükség ilyen vizsgálatokra, egyáltalán nem használhatók. Túlnyomóan szabadon álló üvegrészekből állnak, szerkezetük nem elég összefüggő és ennél fogva használatuknál törésnek vannak kitéve. Tisztántartásuk is a bonyolult szerkezet, sok csap következtében nehéz. Működésük sem teljesen kielégítő. Az úgynevezett utazási készülék igen nagy hibája az előbb említetteknek kívül, hogy éppen a gáz-

veszteség nélküli vízpróbák felvételére szolgáló két üveg feléről töltődik meg, ami avval jár, hogy ezen üvegek első töltődésénél a bejutó víz a távozó levegővel rendkívül nagy mértékben keveredik, továbbá a levegőbuborékok teljes eltávolítása az edényből kizártnak tekinthető, sőt a bekövetkező örvénylő mozgások következtében az eleinte levegővel keveredő víznek tökéletes kiöblítése is megghiúsul. A készülék méreteinél fogva a gázveszteség nélküli vízminta befogadására szolgáló üvegek legfeljebb kétszer öblíttetnek át, ami még az előbb említett nagy fogyatékokosságok elkerülése esetén is kevés. A nagy készülék hátrányai nagy terjedelmén és kellő szilárdság hiányán kívül, hogy nagy súlya van, hogy a csapok, gummicsőösszeköttetések és a kanyargó vezetékek következtében légbuborékok maradnak vissza és kerülnek a mintaüvegbe.

A többi hasonló célra készült vízmintavevő készülék sem képes a kitűzött célnak, változatlan gáztartalmú vízminta vételének, kifogástalanul megfelelni.

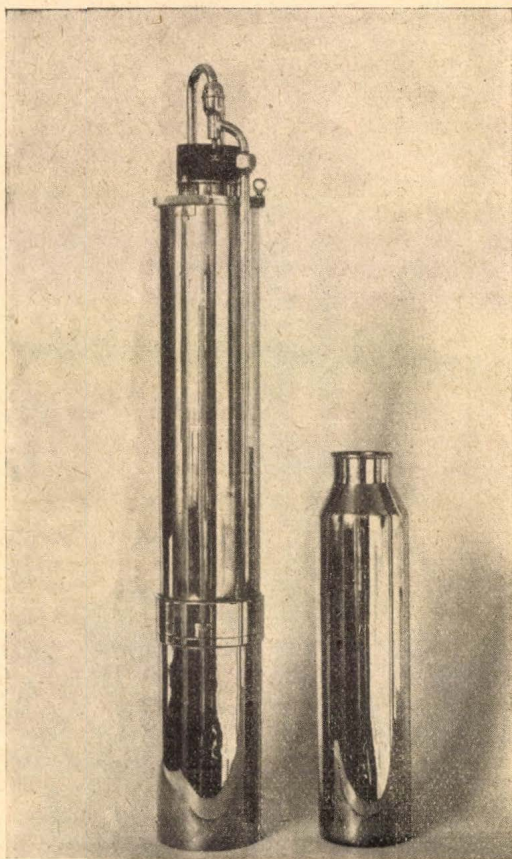
Teljesen kielégítő szerkezetű készülék hiányában és főleg azért, mert gyakran kell mély, kis átmérőjű fúrásból olyan vízmintát ven-

nünk, mely az oldott gázok mennyiségének meghatározására alkalmas, szükségesnek láttuk egy új vízmintavevő készülék szerkesztését, mely tapasztalataink szerint az összes felmerülő követelményeknek kifogástalanul megfelel.

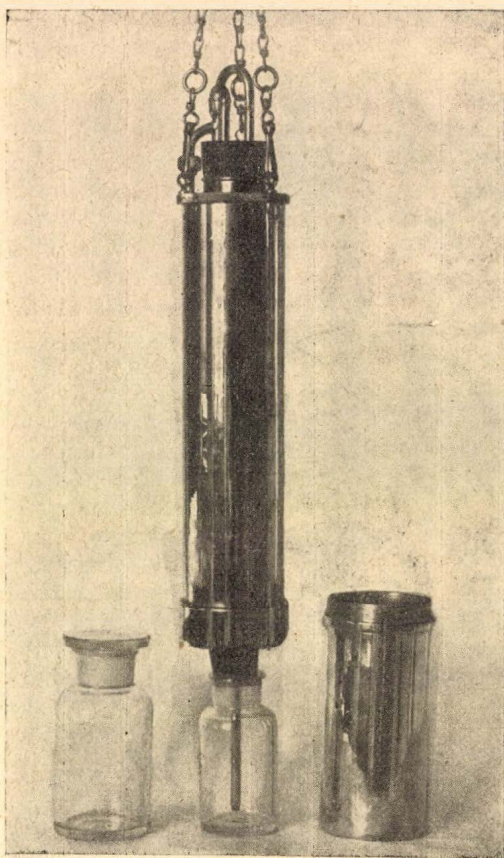
A készülék (1. ábra) két részből (A és B) álló vastagfalú rézhenger, kívül-belül dúsan nikkelezve. A két rész bajonettzárral illeszthető össze oly módon, hogy tökéletesen zár. Az alsó fenékkal bíró hengerrészben (B) van az eredeti gáztartalommal bíró vízminta befogadására szolgáló, a vizsgálat célja szerint 400 cm³-es üveg, mely a henger alapján rúgón, vagy 200 cm³-es üveg (1), mely rúgón és föléje helyezett betéten (2) nyugszik. A henger két részének összeillesztésekor a rúgó az üveget rászorítja egy kétfuratú, az üveg nyakába illő gummidugóra (3), mely felső lapjával egy gummitárcsára, az pedig a felső hengerrész kettős fenekére (4) támaszkodik. A kettős fenékrészben két nikkelcső van beágyazva.

Az egyik cső, mely a felső henger alsó részén levő (5) nyílásnál kezdődik és a víznek a készülékbe való bevezetésére szolgál, a kisebbik mintaüveg aljáig ér, illetve egy toldalékrész (6) felcsavarásával a nagyobbik üveg aljáig meghosszabbítható. A másik cső a gummidugónál kezdődve, a felső hengerrész oldala mentén a készülék fölé vezet, hol egy szabályozható szelep (7) van beiktatva. A szelep felett ez a cső meghajlik és egy kétfuratú gummidugón (8) keresztülhaladva, a felső részben elhelyezett vasból készült és nikkelezett edény (9) szájába nyílik. Az edény szájában levő gummidugó (8) másik furatán keresztül egy rövid függőleges nikkelcső (10) halad, mely egy ráhúzott többméteres gummicsőben végződik. A felső hengerben levő edény egy gummigyűrűvel és egy bajonettzárral felerősített fémgyűrű (11) segítségével rögzíthető.

A készülék vízbemerítésekor következőképen működik: Midőn a készülék oly mélyre merült, hogy a vízoszlop súlya a szelep segítségével előre beállítható nyomást eléri, a víz az 5 nyílásnál kezdődő csövön keresztül a készülékbe hatol, miközben a készülékben volt



2. ábra.



3. ábra.

levegőt állandóan maga előtt hajtja. A víz a csövön keresztül először a mintavevő üveg aljára jut és a mintaüveg megtöltése után a felfelé vezető csövön a 7 szelepig emelkedik, melyen be lehet szabályozni azt a nyomást és így a víz azon mélységét, melynél a víz beömlése a készülékbe megkezdődik. A víz a szelepen keresztül továbbhalad és a készülék felső részében levő 9 edénybe jut, míg a kiszorított levegő a 10 fémcsövön és a ráhúzott gummicsőtoldalékon (melynek felső része a vízszint felett végződik) keresztül távozik. A víz befolyása a készülékbe az alsó mintaüvegen keresztül mindaddig tart, míg a felső edény megtelik és a víz a 10 csőben és a gummicsőtoldalékban oly magasságig emelkedett, melyet a szeleppel beállított nyomáskülönbség megenged. A felső edény megtelése közben az alsó mintaüveg, ha 400 cm^3 -es, háromszor, ha 200 cm^3 -es, hatszor lassú vízárammal keresztülöblítődik, mielőtt a vizsgálandó vízrészlet belekerülne. A készülék ki-

emelésékor a szelep a víz visszafelé folyását megakadályozza. Kiemelés után a szelep alatti csavart szétesavarjuk és így a készülék felső és alsó része közötti kapcsolatot megszakítjuk. Ezután a készülék alsó hengerrészét lehúzzuk, a 2 mintaüveget a gummidugóról levesszük, midőn is benne rendelkezésünkre áll a gázvesztesség nélkül vett víz-minta. A felső edénybe gyűlt vizet egyéb vizsgálatokhoz használhatjuk fel. A készülék három helyen nikkelezett vasláncra van függesztve, mely egy fémorsóra van rátekerve. Az orsó két oldalán fogantyúval ellátott tengelyen forog. Az orsó két határkorongján fogantyúk vannak a le és felcsavarás megkönnyítésére. A láncan közébeiktatott jelzések lehetővé teszik a mélység meghatározását, melyből a minta vétetett. A láncra mélységmérő síp is alkalmazható, midőn a víz felszínének mélységét is meghatározhatjuk.

A fentiekben ismertetett készülék gázvesztesség nélküli víz-minta vételére a legkülönbözőbb körülmények között alkalmas, működése gyors, egyszerű és megbízható. Nagy előnyei, melyek az

eddig ismeretes készülékeknél többé-kevésbbé hiányzanak, a következők:

A készülék összeállítva egy kb. 10 cm átmérőjű szilárd fémhenger, melynek oldalán kiálló vagy ütdés iránt érzékeny részek nincsenek.

A készülék minden különösebb előkészítés nélkül működésre kész. Egyetlen szabályozható szelep van rajta, ez is olyan helyen, hogy a vízben levő gázok meghatározására szolgáló vízminta nem halad rajta keresztül. Egyébként a víz letompított hajlású csővezetéken halad csak keresztül és csappal vagy éles szögelésekkel, melyek levegőbuborékokat tarthatnának vissza, nem érintkezik.

A készülék szelepe úgy állítható be, hogy a készülék csak a vízszinttől számított előre meghatározott mélységben kezdjen töltődni és így a minta kívánság szerint szabályozott mélységből származzon.

A készüléken nincsen olyan csap, melyet a készülék vízbemerítése után kellene megnyitni. Ennek nagy előnyét csak az tudja igazán értékelni, aki ilyen csapnak — mely a legtöbb eddig ismeretes készülékben előfordul — rendszeren láncos-húzos szerkezettel való megnyitásával bajlódott.

A készülék segítségével gyors egymásutánban vehetünk cserélhető 200 cm³-es és 400 cm³-es üvegekben helyszíni vizsgálatra és laboratóriumba való szállításra egyaránt alkalmas, változatlan gáztartalmú vízmintákat. Miután ezen mintavevő üvegek alulról fölfelé töltődnek, továbbá a vizet továbbvezető cső csak a gummidugó furatán belül kezdődik, azok teljes átöblítése és tökéletes megtöltése, anélkül, hogy légbuborékok a mintäüvegben visszamaradhatnak, biztosítva van.

A változatlan gáztartalmú mintával egyidejűleg több mint egy liter más vízmintát is nyerünk, mely egyéb irányú vizsgálatokra használható fel. Ha a felső edényt elzáró dugóba rövid, de pontos hőmérőt erősítünk, amely a kihúzás alatt is ily módon aránylag nagytömegű vízbe merül, a víz eredeti hőfokát nagy mélységeknél is jól leolvashatjuk.

Igen nagy előnye a készüléknek, hogy sima felületénél és kis átmérőjénél fogva légbuborékok a vízbemerítéskor jóformán egyáltalán nem maradhatnak a falához tapadva és nem kerülhetnek később a készülékbe jutó vízzel érintkezésbe. A külső szilárd, sima és összefüggő fémburkolat következtében szállítás vagy mintavétel közben ügyszólván mindennemű törés lehetősége ki van zárva. Előnyös alakjánál fogva a készülék könnyen is szállítható.

Végül igen fontos előnye az, hogy keskeny átmérőjénél és szilárd szerkezeténél fogva aránylag szűk átmérőjű, tetszőleges mélységű mélyfúrásoknál is kitűnően használható, amire az eddig forgalomba került készülékek egyáltalán nem voltak alkalmasak. Már pedig éppen a mélyfúrásoknál szokott leggyakrabban az oldott gázok és illanó alkatrészek meghatározásának szüksége felmerülni, akár mint egy ásványvízelemzés kiegészítője, akár pedig a víz korróziós tulajdonságának megállapítása céljából.

Azt hisszük, hogy egyszerű, szilárd, minden szempontból kifogástalanul működő készülékünkkel olyan értékes mintavevő eszközt szerkesztettünk vízvizsgálatok részére, mely a legkülönbözőbb vízforrásoknál előnyösen használható, mélyfúrások vizének vizsgálatánál pedig pótolhatatlan.

Könyvismertetés.

Lehrbuch der anorganischen Chemie von *Dr. Heinrich Remy*. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1931. Band I. XXII+718. Band II. XVI+450. Ára fűzve 34— RM, kötve 39'80 RM.

Az utóbbi években megjelent szervetlen kémiai tankönyvek között első helyet foglal el Remy professzor munkája, melyben az elemek és vegyületek pontos és világos leírása mellett ott találjuk az újkori fizikai-kémiai kutatások eredményeit és az azokból kifejtett nagy horderejű elméleteket is.

Szerző az anyagot a periodusos rendszer csoportjai szerint tárgyalja. Ennek megfelelően az első kötet első fejezetét a periodusos rendszer ismertetésére fordítja, kiemelve ennek fontosságát és értékét az elemek és vegyületeik megismerése szempontjából. A következő fejezetekben a hidrogén, majd a nemes gázok, az alkáli-fémek, alkáli-földfémek stb. tárgyalása következik, vagyis a periodusos rendszer szerinti sorrendben, a főcsoportok elemei. Külön fejezetekben tárgyalja a Bohr-féle elméletet, a Röntgen-sugarakkal való anyagszerkezet vizsgálatát, a radioaktivitást, a fémötvözeteket, sóképződést és közömbösítést, a Kossel-féle elméletet stb. Az egyes fejezetekben megfelelő helyeken megtaláljuk még a fontosabb elektrokémiai jelenségek leírását és magyarázatát, az izotópia és tömegspektrográfia leírását stb. stb.

A II. kötetben a periodusos rendszer mellékcsoportjaiba sorozott elemek és azok vegyületeinek ismertetése foglaltatik. Itt a szerző a IV. mellékcsoporttal kezdi a tárgyalást, mert ennek tagjai mutatnak legnagyobb hasonlóságot a megfelelő főcsoport tagjaival. Utána az V—VIII., majd az I—III. mellékcsoportba tartozó elemek és vegyületeik ismertetése következik. Itt a vegyületek leírása sokkal bővebb, mint az első kötetben, ami természetes is, hiszen ezek azok az elemek, melyek sokféle vegyületet képeznek és különösen magasabbrendű vegyületek létesítésére hajlamosak.

Ha a kétkötetes munka értékét kellőképpen akarnók méltatni, még sok jót kellene írni. Tény az, hogy a mű nem való kezdő kémikus kezébe, mert megértéséhez bizonyosfokú ismeretek szükségesek, de ezeknek birtokában nagyon élvezetes olvasmányt nyújt. Az anyag gondosan van összeválogatva, könnyen érthető formában, gördülékeny nyelvezettel megírva, még a legbonyolultabb tárgyú fejezetek tartalma is könnyen érthető, úgyhogy matematikai levezetések nélkül is világosak az elméleti fejtegetések és kiérzik azok fontossága. Szokatlan a tárgy beosztása, mert eddig a fémek leírását rendszeresen megelőzte a metalloidek leírása, míg ebben a munkában a hidrogén és nemes gázok után a fémek következnek. Ez azonban egyáltalában nem válik a munka kárára, hiszen nem kezdők számára készült a könyv és ezzel a beosztással a sajátságok rendszeres változása még inkább kidomborodik.

A szerzőt kitünően sikerült munkájáért teljes elismerés illeti. A munka kiállítását méltó a tartalomhoz; papír, nyomás és az ábrák kifogástalanok, látszik, hogy a kiadó is tisztában volt a mű értékével és ennek megfelelő formába öltöztette. Az új munkának további nagy előnye: alacsony ára, mely a már megszokott magas könyvárakkal szemben egyenesen feltűnő és gyors elterjedését fogja biztosítani.

Dr. P. J.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1931. évi november hó 24-én tartott 253. ülése.

Zemplén Géza elnök az ülést megnyitotta és felkérte *Bitskey József* tagtársat „Új módszer a normál-sósav beállítására” c. előadásának megtartására. Előadó ismertetette új eljárását, melynek lényege, hogy nátriumtioszulfátot lemérve, a sósavat jodométeresen állíthatja be. Utána *Bobest Béla* „A permangánsav és sóinak új előállítási módja” c. előadásában ismertetette a mangánosóknak elektroli-zissal való oxidációjára vonatkozó, egymással ellentmondó, irodalmi adatokat és kísérleti eredményeit, melyek azt bizonyítják, hogy az oxidációt permangánsavig hidrogénfluoridos közegben nagyon jól meg lehet csinálni.

Több tárgy nem lévén, elnök az ülést bezárta.

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRALIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

Sajtó alatt

A Magyar Chemiai Folyóirat
XXXVII—XXXVIII. évfolyamának
melléklete

A KOLLOIDOK TERMÉSZETTUDOMÁNYI JELENTŐSÉGE

írta

Dr. Buzágh Aladár
egyet. m. tanár

Amint a könyv elkészült, megkapják a Kir. Magyar Természettudományi Társulat mindazon tagjai, akik az 1931. és 1932. évekre a Magyar Chemiai Folyóiratba előfizettek vagy átalányt fizettek.

!! Most jelent meg a befejező kötet !!

ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK

TÁMOGATÁSÁRA

ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ

EGYETEMI TANÁR

I. kötet:

Alapismeretek. — Nyílt szénláncú vegyületek.

Terjedelme 254 oldal. Bolti ára 15 pengő.

II. kötet:

Gyűrűs és ismeretlen szerkezetű anyagok.

Terjedelme 324 oldal. Bolti ára 15 pengő.

Szakosztályunk tagjai és folyóiratunk olvasói bármelyik kötetet kedvezményes áron 12 P-ért, az egész munkát 30 P helyett 24 P-ért tetszőleges példányszámban portómentesen kapják, ha az összeget postautalvánnyal beküldik az *Egyetemi Kémiai Intézet Pécs* (nem a szerző) címére.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV

SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN

VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA

'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1932. FEBRUÁR

XXXVIII. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1932

TARTALOM.

	Oldal
<i>Vastagh Gábor</i> : Adatok a bórsav mennyiségi meghatározásához . . .	17
<i>Mauthner Nándor</i> : A glukometaoxybenzaldehyd szintézise . . .	23
— Die Synthese des Glucometaoxybenzaldehydes . . .	25
<i>Bicskei József</i> : Új módszer a normál sósav beállítására . . .	25
— Neue Methode zur Einstellung normaler Salzsäure . . .	32
Jelentés a szakosztály 254. üléséről . . .	32

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül**.

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefeleenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövideggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVIII. KÖTET.

1932. FEBRUÁR

2. FÜZET.

Adatok a bórsav mennyiségi meghatározásához.¹

Vastagh Gábor-tól.

II. A bórsav mennyiségi meghatározása természetes és mesterséges szilikátokban.

Előző értekezésemben² részletesen foglalkoztam a bórsav meghatározásával nehéz fémek és főként aluminium mellett, mert az irodalom adatai szerint a bórsav desztillációs elválasztása aluminium-sóktól nehézségekbe ütközik. Vizsgálataim szerint a leírt kísérleti körülmények gondos betartása mellett a bórsavnak meghatározása úgy makro-, mint mikro-eljárásban nagyon könnyen és pontosan keresztülvihető az említett fémek, különösen az aluminium sóinak viszonylag nagy mennyisége mellett is. A leírt eljárás, mint rendkívül érzékeny minőségi reakció is előnyösen alkalmazható volt. Már e dolgozatomban megemlítettem azonban, hogy a mesterséges és természetes szilikátok esetleges bórsavtartalmának pontos meghatározása nehezen sikerült. Az is megállapítást nyert, hogy a meghatározás nehézségeit a desztillációs eljárás folyamán leváló kolloidos kovasav okozza. A kolloidosan leváló kovasav jelentékeny mennyiségű bórsavat okkludál, mely többszörös desztillációval sem különíthető el. Ennek okát abban látom, hogy a kolloidosan kiváló kovasav huza-mosabb és többszöri melegítésre durvább szemcséjűvé válik és csak újbóli feltárással lehetséges a kovasav ismételten finom eloszlásban való kiválását elérni. Az ismételt feltárás hosszadalmas művelet. Elkerülésére szükséges, hogy a kovasav kiválását a desztilláció folyamán megakadályozzuk, illetve arról gondoskodjunk, hogy a kovasav csak a desztilláció végén váljék ki s akkor is lehetőleg ne kocsonyás formában, de porszerűen. E célt oly módon sikerült elérnem, hogy a kénsav-methylalkohol-elegy mennyiségét nagyon megnőveltem a kovasav mennyiségéhez képest. Tapasztalataim szerint azonban a kovasav kiválása az alkalmazott víz mennyiségétől is erősen függ. Ha a nátriumkarbonáttal feltárt szilikátok keverékét nagyon kevés vagy nagyon sok vízben oldottam, a kovasav céljaimnak meg nem felelő módon kocsonyásan váltott ki. Legcélszerűbbnek mutatkozott, ha a feltárt anyag feloldására s a desztilláló lombikba való átmosására 8–10 cm³ vizet alkalmazunk. Így eljárva a kénsav-methylalkohol-

¹ Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézetből Budapesten. Igazgató: *Dr. Johan Béla* egyet. rk. tanár.

² I. közlemény. V. ö. Magyar Chemiai Folyóirat 1931. évi 3. és 4. füzet.

elegy hozzáadásánál a kovasav nem válik ki, legfeljebb nagyobb mennyiségű (20 cg) kovasav esetén mutatkozik gyenge opalizálás.

A kovasav kiválása csak akkor kezdődik meg, midőn a folyadékot már a kénsav füstöléséig ledesztilláltuk.

Az aránylag nagy mennyiségű methylalkohol (makro-eljárásban 180—200 cm³, mikro-eljárásban 100—120 cm³) ledesztillálása a legtöbbször elegendő a bórsav elválasztására, egyes esetekben azonban — midőn a szilikátok feltárásánál a fémek nagyobb mennyiségű oxidjai (zink, főként pedig a vas) a nátriumkarbonátos olvadékban pelyhek alakjában visszamaradnak — másodszori desztilláció is szükségesnek mutatkozott. Ez abban leli magyarázatát, hogy a nátriumkarbonátos olvadékban észlelhető pelyhek bórsavtartalmúak; ezek methylalkoholos kénsavtól nem, hanem csak a lassan töményedő kénsavtól bomlanak el, mikor is már elegendő methylalkohol nem áll rendelkezésünkre, hogy a visszamaradt bórsav mint methylborat átdesztillálhasson. Ezt a felfogást igazolja az, hogy az első desztilláció után visszamaradt, porszerűen kivált és kimosás után nátriumkarbonátos ömlesztéssel ismét feltárt kovasav bórsavat nem tartalmazott, még akkor sem, ha méréseim szerint a bórsavat nem desztilláltam le (egyszeri desztillálással) teljesen. Viszont másik kísérletben a bórsav kétszeri desztillációval teljesen elkülöníthető volt, sok vas jelenlétében is. Olyan mesterséges szilikátok esetében, amelyek bár nem nagy mennyiségben, de másféle fémeket is tartalmaznak (ú. n. bádogzománcokban Pb, Sn, Sb, Mn, Co, Ni stb) az eljárás használhatóságáról olyképen győződtem meg, hogy a desztilláció maradékát újabb nátriumkarbonátos feltárásnak vetettem alá és azt bórsavmentesnek találtam.

A mesterséges és természetes szilikátokat négy-ötszörös mennyiségű vízmentes nátriumkarbonáttal való összeolvasztással tartam fel, míg a sok vasat tartalmazó szilikátok (pl. turmalin) feltárását 8—10-szeres mennyiségű nátriumkarbonáttal eszközöltem.

A titrást ugyanazon feltételek pontos betartása mellett eszközöltem, mint azt első dolgozatomban már leírtam. Kiemelendőnek tartom azonban, hogy a desztillátum bepárologatásánál nyert maradék megömlesztéséhez túlsok káliumhydroxydot ne használjunk, mert a titrálásnál — különösen kis mennyiségű bórsav mérésénél — fellépő ú. n. só okozta hiba egész jelentékeny lehet. (Egyes esetekben e hibát külön meghatározhatjuk és számításba vehetjük.) Az indikátor só okozta hibáját, illetve annak nagyságát az I. sz. táblázat érzékelteti.

I. táblázat.

A folyadék térfogata a titrálás végén	A kálium- klorid men- nyisége g	Bemért 0.01 n. H ₃ BO ₃ cm ³	A titrálásnál fogyott 0.01 n. lúg cm ³	Különbség	
				cm ³	%
13 cm ³	0.5	5.00	5.00	—	—
	1.0	5.00	5.02	0.02	+ 0.4
	2.0	5.00	5.05	0.05	+ 1.0
10 cm ³	0.5	2.00	2.00	—	—
	1.0	2.00	2.03	0.03	+ 1.5
	2.0	2.00	2.05	0.05	+ 2.5

A sóokozta hiba elkerülésére tehát a megömllesztésnél ne használjunk túlsok káliumhidroxidot és a semlegesítést is — bár tömény (10%) savval és lúggal is dolgozunk — óvatosan végezzük, hogy a só felszaporodását elkerüljük. A lúgnak tiszta bórsavoldatokra való beállításánál fontos végül, hogy az szintén két indikátorral — metylvörössel és phenolphtaleinnel — történjék, mert hiszen a bórsavnak a desztillációt követő mérésénél is két indikátort alkalmazunk. Már pedig a „kevert indikátorok“ p_H intervalluma, ha nem is túlságosan, de eltér az egyes komponensekétől, ami híg 0.01 n. oldatokkal való dolgozásnál szintén hibaforrás lehet. Előző dolgozatomban is — bár kellőleg hangsúlyozva nem volt — oldataim beállítását így végeztem.

Az elmondottak előrebocsátása után a terméshézes és mesterséges szilikátok bórsavtartalmának meghatározásánál követett makro- és mikro-eljárást a következőkben közlöm:

Makro-eljárás. Nagyobb, 20–30 cm³ ürtartalmú platinatégelybe vagy kisebb, 30–40 cm³ ürtartalmú platinacsészébe pontosan bemérjük a vizsgálandó természetes vagy mesterséges szilikát achátmozsárban leggondosabban elporított 0.01–0.035 g B₂O₃-nak megfelelő részletét, ügyelve arra, hogy a bemért anyagban levő szilíciumdioxid mennyisége 0.2 g-ot, a vas mennyisége pedig a 0.1 g-ot meg ne haladja. Vizsgálataim során a legcélszerűbbnek mutatkozott, ha a vizsgálandó anyag bemért mennyisége 0.1–0.25 g, mert ily mennyiség feltárása a közönséges Bunsen-égő lángjában is simán megy végbe s mindössze 3–4 percet vesz csak igénybe. A vizsgálandó anyagra a bemért mennyiség 4–5-szörösét kitevő „Natrium carbonicum siccum ad analysim“-et szórunk. Sok vasat tartalmazó szilikát esetében (pl. turmalin) célszerűen 8–10-szer annyi vízmentes nátrium-karbonátot alkalmazunk, mint a vizsgálandó anyag bemért mennyisége. A Na₂CO₃ és szilikátkeveréket Bunsen-égőn freccsés elkerülése végett előbb óvatosan melegítjük, majd erőteljesen izzítva megömlesztjük s mindaddig tartjuk megömlesztett állapotban, míg buborékok már nem látszanak és az ömledék az egyes fémoxydoknak helyeszerű részecskéitől eltekintve, teljesen tiszta. Az említett anyagmennyiségekkel dolgozva e művelet mindössze 3–4 percet vesz igénybe. A kihűlt ömledékre kevés, 5–6 cm³ vizet öntünk s a tégelyt, vagy csészét vízfürdőn vagy mikrolángon addig melegítjük, míg tartalma feloldódott, illetve fellazult. Ez legtöbbször már akkor is bekövetkezik, ha a tégelyt vagy csészét a vízzel melegítés nélkül pár órára félretesszük. Ha az olvadék tetemesebb mennyiségű oldatlan fémoxydot tartalmaz, úgy az anyag fellazulását és oldódását tempavégű kis üvegbottal való dörzsölgetéssel és nyomkodással siettetjük. A platinatégely vagy csésze ily módon előkészített tartalmát most az első értekezésemben leírt desztillálókészülékbe visszük át. Jelen esetben azonban a készülékhez nagyobb, kb 250–300 cm³ becsiszoltnyakú Kjeldahl-lombikot alkalmazzuk. A platinaedénykéék átmosására lehetőleg kevés vizet használunk. Ha szükséges, a visszamaradt fémoxydokat kis szűrőpapír segélyével visszük át a lombikba. A desztilláló lombikba került folyadék összes mennyisége 8–10 cm³ legyen. Most összeállítjuk a desztillálókészüléket. A lombik csiszolatát koncentrált kénsavval kenjük meg, de nagyon vigyázzunk, hogy a kénsav a lombikba

ne jusson, nehogy a kovasav kiválása idő előtt megkezdődjék. Szedőül nagyobb, 200—250 cm³-es, átfúrt óraüveggel lefödött ezüstcsésze szolgál, melybe 10 cm³ normál-lúgot öntöttünk. A szedő alját gyengén a hűtő csövéhez szorítjuk. A desztillálókészülék beforrasztott csapos tölszerén át a lombikba csurgatjuk a lehűtött desztillációs keveréket, melyet 15 cm³ tömény kénsavból és 200 cm³ methylalkoholból készítettünk. A desztillációt kürtővel ellátott Bunsen-lámpa igen kis lángjával végezzük, gondosan ügyelve arra, hogy a folyadék ne túlságosan hevesen forrjon. Különben a készülék összeállítását és a desztillációt az előző dolgozatomban közölt kis ábra igen jól szemlélteti. A desztillációt addig folytatjuk, míg a nehéz kénsavgőzökkel együtt fellépő methylaether gőzök a készüléket megtöltik s a hűtő csövében levő folyadékoszlopot kiszorítják. A desztilláció befejezésével természetesen először a szedőt távolítjuk el s a hűtő csövet kevés alkohollal leöblítjük s csak azután szüntetjük meg a kénsavas elegy forralását. A legtöbb esetben egyszeri desztilláció elegendő. (Üvegek, zománcok.) Néha azonban, különösen vastartalmú szilikátok esetében a desztillációt meg kell ismételni. Ilyenkor a teljesen kihűlt desztilláló lombik tartalmához 100 cm³ methylalkoholt csurgatunk s azt a már leírt módon ismét ledesztilláljuk. Megjegyzem, hogy ezen második desztillációnál a forrás egyenletességének biztosítására szükség esetén 1—2 cg calcium carb. pp.-t juttathatunk a folyadékba. Az egyesített desztillátumokat 10 cm³ normál lúg, majd 1—2 csepp foszformentes 30%-os H₂O₂ hozzáadása után óvatosan szárazra pároljuk, a veszteségek elkerülése végett ügyelvén, hogy különösen eleinte a methylalkohol ne forrjon. A borátokat tartalmazó lúgos maradékot esetleg kevés káliumhidroxid hozzáadásával megömlesztjük. A néhány cm³ vízben feloldott ömledéket 10%-os sósavval gyengén megsavanyítjuk, ha szükséges, kis vattaszűrőn (ezüsttartalmú pelyhek) 50 cm³-es Erlénmeyer-lombikba szűrjük, 3-szor egyenként 2 cm³ vízzel utána öblítjük s a mintegy 15—20 cm³ savanyú folyadékot a széndioxid elűzése végett 1 percig forraljuk. A gondosan lehűtött oldatot, methylvöröset alkalmazva jelzőül, 0.1 n. lúggal gondosan semlegesítjük. Most 2 g mannitot (Mannit. spir. recryst. Merck) szórunk a folyadékba és 0.1 n. nátriumhidroxiddal, 5 csepp phenolphthaleinoldatot használva jelzőül, megtitráljuk: az oldatot felforraljuk és melegen titráljuk az első vörös szín fellépéséig, akkor ismét felforraljuk és gondosan lehűtve addig csepegtetünk hozzá 0.1 n. lúgot, míg a folyadék sárga színe pirosba csap át s e szint 0.5 g mannit hozzáadása után is megtartja. E célra most 3—4 csepp 0.1 n. lúg elegendő. (1 cm³ 0.1 n. lúg 3.482 mg B₂O₃.) Az egyes részletkérdéseket illetőleg első dolgozatomra utalok. Külön ki kell azonban emelnem, miszerint fontosnak tartom, hogy a bórsav ledesztillálása után még egyszeri desztillációval meggyőződést szerezzünk arról, hogy a desztilláló lombikban visszamaradt kénsavas oldat bórsavat tartalmaz-e. E végből az első dolgozatomban leírt módon 30 cm³ methylalkoholt öntünk a bórsavas oldatra. Ezt a leírt kísérleti körülmények pontos betartásával ledesztilláljuk, a desztillátumot lúgosan bepároljuk, a maradékot megömlesztjük, a sósavban feloldott ömledéket kiforralva s phenolphthaleint használva jelzőül, 0.01 n. NaOH-val gondosan semlegesítjük, majd egy csepp lúgfeles-

II. táblázat.

Hozzákevert idegen anyag	Bemért B_2O_3 , illetve 0·1 és 0·01 n. oldat cm^3	Fogyott lúg cm^3		Talált B_2O_3 mg	Közép-érték mg	Megjegyzés
		0·1 n.	0·01 n.			
0·20 g SiO_2 -nek megfelelő natrium-szilikát	34·82 mg 10 cm^3 0·1 n.	9·99	—	34·79	34·78	Egyszeri desztilláció
		9·99	—	34·79		
		9·98	—	34·75		
	17·41 mg 5 cm^3 0·1 n.	4·99	—	17·38	17·36	"
		4·99	—	17·38		
		4·97	—	17·31		
	3·48 mg 1 cm^3 0·1 n.	1·01	—	3·52	3·49	"
		1·00	—	3·48		
		1·00	—	3·48		
0·30 g SiO_2 -nek megfelelő natriumszilikát	34·82 mg 10 cm^3 0·1 n.	9·96	—	34·63	34·72	"
		9·98	—	34·75		
		9·97	—	34·72		
0·20 g SiO_2 -nek megfelelő natrium-szilikát + 0·32 g $Fe_2(SO_4)_3$	34·82 mg 10 cm^3 0·1 n.	9·98	—	34·75	34·70	Kétszeri desztilláció
		9·96	—	34·68		
		9·96	—	34·68		
0·10 g SiO_2 -nek megfelelő natriumszilikát	3·482 mg 10 cm^3 0·01 n.	—	9·97	3·472	3·474	Egyszeri desztilláció
		—	10·00	3·482		
		—	9·96	3·468		
		—	9·98	3·475		
	1·744 mg 5 cm^3 0·01 n.	—	5·00	1·741	1·738	"
		—	5·00	1·741		
		—	4·97	1·731		
	0·696 mg 2 cm^3 0·01 n.	—	2·00	0·696	0·699	"
		—	2·01	0·700		
		—	2·01	0·700		
	0·348 mg 1 cm^3 0·01 n.	—	1·01	0·352	0·351	"
		—	1·01	0·352		
		—	1·00	0·348		
	0·0348 mg 1 cm^3 0·001 n.	—	1·02	0·355	0·0331	"
		—	0·10	0·0348		
		—	0·09	0·0313		
0·20 gr SiO_2 -nek megfelelő natrium-szilikát	3·482 mg 10 cm^3 0·01 n.	—	9·99	3·479	3·478	"
		—	10·00	3·482		
		—	9·97	3·472		
	1·741 mg 5 cm^3 0·01 n.	—	4·99	1·738	1·738	"
		—	—	—		
	0·348 mg 1 cm^3 0·01 n.	—	1·01	0·352	0·352	"
		—	—	—		
	0·0348 mg 1 cm^3 0·001 n.	—	0·10	0·0348	—	"
0·10 g SiO_2 -nek megfelelő natrium-szilikát + 0·16 g $Fe_2(SO_4)_3$	1·741 mg 5 cm^3 0·01 n.	—	4·95	1·727	1·731	Kétszeri desztilláció
		—	4·98	1·734		
0·20 g SiO_2 -nek megfelelő natrium-szilikát + 0·32 g $Fe_2(SO_4)_3$	1·741 mg 5 cm^3 0·01 n.	—	4·92	1·713	1·713	"

III. táblázat.

Az anyag megnevezése	Bemérés g	Fogyott lúg cm ³		Talált B ₂ O ₃ %	Közép- érték %	Megjegyzés
		0·1 n.	0·01 n.			
Jenai Kjedahl-tüveg	0·2028	4·45	—	7·64	7·63	Egyszeri desztilláció
	0·2034	4·45	—	7·62		
	0·0246	—	5·41	7·66	7·65	"
	0·0245	—	5·38	7·65		
	0·0251	—	5·54	7·68		
	0·0245	—	5·36	7·62		
Pyrex kémcső- tüveg	0·1533	5·23	—	11·88	11·89	
	0·1538	5·26	—	11·91		
	0·0248	—	8·44	11·85	11·86	"
	0·0255	—	8·69	11·87		
Duran kémcső- tüveg	0·1300	4·79	—	12·83	12·85	
	0·1334	4·93	—	12·87		
	0·0245	—	9·01	12·80	12·82	"
	0·0243	—	8·95	12·83		
Piros bádög- zománc	0·1592	4·68	—	10·23	10·21	
	0·1663	4·87	—	10·19		
	0·0222	—	6·56	10·29	10·27	"
	0·0224	—	6·60	10·26		
Kék bádög- zománc	0·1933	4·28	—	7·71	7·75	"
	0·1956	4·37	—	7·78		
Turmalin, ismeretlen származású	0·2006	4·92	—	8·54	8·57	Kétszeri desztilláció
	0·2020	4·99	—	8·60		
	0·0303	—	7·44	8·55	8·53	"
	0·0346	—	8·45	8·50		
Ludwigit-tar- talmú vasérc Dognácskáról	0·1008	—	1·43	0·49	0·49	"
	0·1007	—	1·40	0·48		

leggel rózsaszínűre festjük. Az egy csepp 0·01 n. NaOH-val pirosas színűre festett phenolphthaleinnel elegyített 20%-os mannitoldat 5 cm³-ének és a vizsgálandó oldatnak elegye rózsaszínű marad, vagy 1 csepp 0·01 n. NaOH oldat hozzáadására ismét rózsaszínűvé válik, ha a bórsav elválasztását helyesen végeztük. Kísérleteim tanúsága szerint a bórsav sok esetben egyszeri, de kétszeri desztillációval minden esetben eltávolítható volt.

Mikro-eljárás. A bórsav meghatározására szolgáló mikro-eljárás kivitele teljesen azonos elvek alapján történik, mint a makro-eljárás. Csupán a következőket kell figyelembe vennünk: A bemért anyag mennyisége 0·0007—0·003 g B₂O₃-nak megfelelő természetes vagy mesterséges szilikát. A bemért anyagban levő kovasav mennyisége a

0·10 g-ot, a vasé 0·05 g-ot lehetőleg ne haladja meg. A feltáráshoz használt vízmentes nátriumkarbonát mennyisége a bemért anyag mennyiségének 4—5-szöröse, illetve sok vas esetében annak 8—10-szerese. Az első desztillációt 100 cm³ desztillációs keverékkel (100 cm³ methylalkohol + 7·5 cm³ tömény kénsav), a netalán szükséges második desztillációt 50 cm³ methylalkohollal végezzük. A szedőül használt ezüstcsészébe borsónagyságú szilárd káliumhydroxidot 2—3 cm³ vízben oldunk (0·2—0·3 g). Ugyanennyi káliumhydroxidot teszünk a desztillátumhoz is a bepárlás előtt. A titrálásokhoz 0·01 n. NaOH-t használunk. Kísérleteimnél a bemért anyag mennyisége 0·02 g körül, egy esetben 0·10 g körül mozgott. 1 cm³ 0·01 n. NaOH = 0·3482 mg B₂O₃.

A fentebb leírt eljárások kipróbálását oly módon végeztem, hogy a bórsav, illetve bórsavoldat pontosan lemért részleteit ismert mennyiségű kovasavval (Natr. silic. sicc. 64%) lúgosan beszárítottam, majd vízmentes nátriumkarbonáttal megömlesztettem. A továbbiakban úgy jártam el, mint fentebb leírtam. Vizsgálataim eredményét a II. sz. táblázatban állítottam össze. Mint látható, tisztán kovasav (0·2 g) mellett egyszeri desztilláció, vas jelenlétében azonban kétszeri desztilláció volt szükséges a bórsav tökéletes elválasztására.

Az eljárás használhatóságát a III. sz. táblázatba összefoglalt gyakorlati példák mutatják. Külön kiemelendőnek tartom a makro- és mikro-eljárások szépen egyező értékeit.

A bórsav meghatározásáról halogenidek (különösen fluoridok) és nitrátok mellett külön dolgozatban óhajtok beszámolni.

A glukometaoxybenzaldehyd szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Jowett és Potter² a *Salix nigra* kérgéből már régebben különítették el egy glukozidet, melyet salinigrinnek neveztek. Vizsgálataik szerint ezen glukozid hidroliziskor glukózra és metaoxybenzaldehydre bomlik és így e terméket glukozido m. oxybenzaldehydnek tartották. Röviddel ezelőtt Briedel és Rabate³ azt találták, hogy a *Salix nigra*-ból elkülönített salinigrin összes tulajdonságaiban azonos a piceinnel, melyet Tauret⁴ a *Pinus picea*-ból különített el első ízben. A piceint szintézis útján már régebben állítottam elő acetobromglükózból és paraoxyacetophenonból és így szerkezetét biztosan mint (I.) glukozido p. oxyacetophenont ismertem fel.⁵ A glukozido m. oxybenzaldehyd szintézisét már G. Bargellini és R. de Fazi⁶ is megkísérelték.

¹ A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

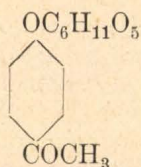
² C. 1902 II. 803.

³ C. 1930 II. 2782.

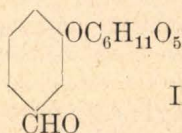
⁴ Compt. rend. 119, 80.

⁵ Math. és Term. Értesítő 32, 41 l.; Journ. für prakt. Chem. 88, 764 (1913).

⁶ Gazz. chim. ital. 45 II. 10.



I.



II.

Ők acetobromglukozt kondenzáltak metaoxybenzaldehyddel tetraacetylglukometaoxybenzaldehyddé, e termékből azonban nem sikerült nekik baritvízzel való elszappanosítás útján a glukozidet előállítaniok. Előző kísérleti tapasztalataim, amelyeket a glukosyringaaldehyd¹ előállításánál szereztem, újabban ezen glukozid szintéziséhez vezettek. Az acetobromglukoz és a metaoxybenzaldehyd kondenzációja útján nyert tetraacetylglukometaoxybenzaldehydből híg ammoniával való elszappanosítás útján a jól kristályosodó glukometaoxybenzaldehydet nyertem. Az így előállított glukoziden így közvetlenül észlelhettem, hogy az teljesen elűtő tulajdonságokat mutat a piceintől.

Kísérleti rész.

Tetraacetylglukometaoxy-benzaldehyd.

Bargellini és *Fazi*² a fentebbi vegyületet metaoxybenzaldehyd lúgos oldatának acetobromglukoznak éteres oldatával való hosszabb összerázása útján nyerték. Sokkal egyszerűbben eszközölhető a vegyületnek alábbi módon való előállítása:

2·7 g metaoxybenzaldehydet és 9 g acetobromglukozt 20 cm³ acetonban oldunk. Ezután 0·9 g natriumhidroxidnak 10 cm³ vízben való oldatát külső hűtés közben kis adagokban hozzáadjuk, miközben ügyelünk, hogy a hőmérséklet 16 C° fölé ne emelkedjék. Ezután 20 pernyi időközökben még háromízben 10 cm³ acetont adunk hozzá és 5 óra hosszát közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Az acetont ezután vákuumban közönséges hőmérsékleten leszívjuk, a visszamaradó terméket sok vízzel elegyítjük és az olajos terméket hideg vízzel többször jól kimossuk. A terméket methylalkoholban oldjuk, csontszénnel színtelenítjük és miközben vízzel óvatosan elegyítjük, a vegyület kikristályosodik.

0·1526 g anyag adott: 0·3112 g CO₂-t és 0·0760 g H₂O-t.

A C₂₁H₂₄O₁₁ képlet alapján a számított értékek: C = 55·75%, H = 5·30%.

Kísérletileg talált értékek: C = 55·61%, H = 5·53%.

Híg methylalkoholból még egyszer átkristályosított tetraacetylglukometaoxybenzaldehyd 108–109 C°-on olvad.³

Glukometaoxybenzaldehyd.

A tetraacetylglukozid elszappanosítása híg baritvízzel nem vezetett eredményhez. Ellenben előző kísérleti tapasztalataim szerint, amelyeket a tetraacetylglukosyringaaldehyd elszappanosításánál híg ammoniával szereztem, ezen eljárás ebben az esetben is igen

¹ Math. és Term. Értesítő 1930; Journ. für. prakt. Chem. **124**, 313 (1930).

² loc. cit.

³ loc. cit.

bevált. 1 g finomra porított tetraacetylglukozidet 80 cm³ 2·5%-os ammoniával 20 óra hosszat a rázógépen összerázunk, a kevés változatlan kiindulási anyagról leszűrjük, az oldatot vákuumban 12 mm nyomás alatt 50 C⁰ hőmérsékleten kis térfogatra, majd vákuum-exsikkátorban szárazra bepárologtatjuk. A visszamaradó terméket porítjuk és vákuumexsikkátorban kiszárítjuk. A terméket ezután ecetsavas-aethyllel a vízfürdön extraháljuk és az oldatot még melegen szűrjük. A töményített oldatból a glukozid kikristályosodik, majd további tisztítás céljából még egyszer ecetsavas-aethylből kristályosítjuk át.

0·1588 g anyag adott: 0·3190 g CO₂-t és 0·0831 g H₂O-t.

A C₁₃H₁₆O₇ képlet alapján a számított értékek: C = 54·88%, H = 5·63%.

Kísérletileg talált értékek: C = 54·78%, H = 5·81%.

A glukometaoxybenzaldehyd szintelen tűkben kristályosodik, amelyek 160—161 C⁰-on olvadnak. A glukozid könnyen oldódik vízben és meleg alkoholban. Ecetsavas aethylben a vegyület hidegen nehezen oldódik, ellenben könnyen melegben. A glukozid alkoholos oldata vaskloriddal nem ad színreakciót. A termék összes tulajdonságaiban a piceintől eltérő.

Die Synthese des Glucometaoxybenzaldehydes.

Von F. Mauthner.

Vor längerer Zeit haben Jowett und Potter aus der Rinde der Schwarzweide ein Glucosid isoliert, das sie mit dem Namen Salinigrin bezeichnet haben. Nach ihren Untersuchungen zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in d-Glucose und Metaoxybenzaldehyd; sie gaben seine Konstitution hiernach als Glucosido-m-oxybenzaldehyd an. Nun fanden Briedel und Babate vor kurzem, dass das Salinigrin, das sie aus der Rinde von *Salix nigra* isoliert haben, in allen Eigenschaften identisch ist mit dem Picein, das Tauret aus der Edeltanne (*Pinus picea*) zuerst darstellte. Das Picein ist von mir vor längerer Zeit synthetisch aus Acetobromglucose und Paraoxyacetophenon dargestellt worden und hiernach in seiner Konstitution mit Sicherheit als Glucosido-p-oxyacetophenon erkannt. Versuche zur Synthese des Glucosido-m-oxybenzaldehyds sind in der Literatur von G. Bargellini und R. de Fazi verzeichnet. Sie haben aus Acetobromglucose und Metaoxybenzaldehyd den Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd gewonnen, konnten jedoch durch Verseifung mit Barytlauge daraus das freie Glucosid nicht gewinnen. Frühere experimentelle Erfahrungen über die Synthese des Glucosyringaaldehyds führten mich jetzt auch zur Synthese dieses Glucosides. Der durch Kondensation von Acetobromglucose mit Metaoxybenzaldehyd gewonnene Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd konnte durch Verseifung mit verdünnter Ammoniaklösung in den gut krystallisierten Glucometaoxybenzaldehyd übergeführt werden. Das so dargestellte Glucosid erwies sich durch direkten Vergleich als vollständig verschieden vom Picein. (Erscheinen in Journ. für prakt. Chem. 129, 278 [1931].)

Új módszer a normál sósav beállítására.

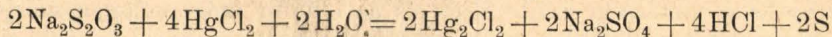
Bicskei József-től.

Az alkalimetriás mérőoldatoknak, nevezetesen a normál és a tized-normál sósavoldatoknak beállítására a legkülönbözőbb anyagok szolgálhatnak. Ilyenek pl. a bóráx és a káliumhidrokarbonát, a nátrium-oxalát és az *Incze*¹ által ajánlott higanyoxid. A semlegesítés elvén

¹ Zeitschrift f. anal. Chemie 56, 177 (1917).

alapuló eljárásón kívül a jodometriás és gravimetriás módszer is használatos.

Én az említett mérőoldatok beállítására több okból a kristályos nátriumtioszulfát alkalmazását ajánlom. Ezt először *Walter Feld*¹ használta a normál lúgnak és így közvetve a normál savnak a beállítására. Módszerét a következő reakcióra alapította:



A nátriumtioszulfátnak fentebb említett célra való felhasználása nagyon előnyösnek látszik, mert:

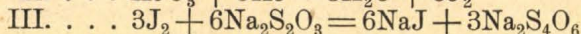
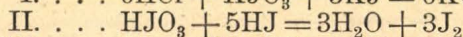
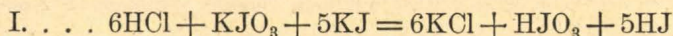
1. a kristályos nátriumtioszulfát ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) jelenleg egyike a legtisztábban előállított anyagoknak;

2. hűvös helyen üveg dugós üvegben éveken keresztül is eltartható minden külön elővigyázati intézkedés nélkül. Ebből a szempontból tehát homlokegyenest ellentétben áll a nátriumtioszulfátoldattal;

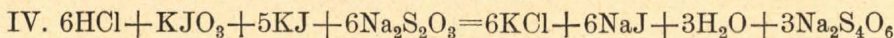
3. az alábbi reakcióegyenletek értelmében adódó nagy egyenérték-száma (248,2) következtében a mérésnél esetleg elkövetett hiba viszonylagosan kicsi;

4. a térfogatosságot más területén is kiterjedten alkalmazható lévén, kiválóan alkalmasnak látszik arra, hogy általa a különböző módszereket mintegy közös nevezőre hozzuk.

A normál és tizednormál sósavoldatoknak az én eljárásom szerint való beállítása a következő közismert egyenleten alapszik:



és e három egyenlet összeadása útján nyert



A sósav (helyesebben a belőle lehasadó hidrogénionok) tehát egyenértékű jódot tesz szabaddá, ez pedig egyenértékű nátriumtioszulfátot igényel. Végeredményben tehát az itt szereplő sósav és nátriumtioszulfát is egyenértékű mennyiségek.

A IV. egyenlet értelmében a lemerített mennyiségű nátriumtioszulfát az egyenértékű káliumjodát és káliumjodid jelenlétében vele egyenértékű sósav hatására nátriumtetrationáttá változik. Ha azonban a káliumjodátot és káliumjodidot feleslegben alkalmazzuk, akkor egyúttal a jodometriás indikálásról is gondoskodtunk és így a sósav feleslege — az I. és II. egyenlet szerint jódot választván ki — jód-keményítővel válik indikálhatóvá.

A sósavoldat beállítása ennél fogva a következő módon történik: A pontosan lemerített és desztillált vízben feloldott nátriumtioszulfátot káliumjodát és káliumjodid feleslegével és 1—2 cm³ keményítőoldattal elegyítjük el; ehhez az elegyhez addig csepegtetünk a beállítandó sósavból, míg az eredetileg színtelen oldat kékszínű lesz.

Mivel a IV. egyenlet szerint 1000 cm³ n. sósav 248,2 g és így 1000 cm³ ¹/₁₀ n. sósav 24,82 g kristályos nátriumtioszulfátnak felel

¹ Zeitschrift f. angew. Chemie 24, 1161 (Chem. Zentralblatt 1911 II/487).

meg, ez utóbbiból a n. sósav beállításánál mintegy 2—5 g-nyi, az $\frac{1}{10}$ n. sósav esetében pedig 0,2—0,5 g-nyi mennyiség lemérése a legcélszerűbb. A pontosan lemért mennyiségeket ezután a megadott módon titráljuk és a fogyott cm^3 -ek számát közvetlenül vagy közvetve — úgyhogy előbb a nátriumtioszulfát gramm-egyenértéksúlyni, illetőleg ezzel arányos (pl. 2,482 vagy 0,2482 g) mennyiségére eső sósav térfogatát számítjuk ki — használjuk fel a n., illetőleg az $\frac{1}{10}$ n. sósav faktorának megállapításánál.

A sósav beállítására használt nátriumtioszulfát mennyiségének megszabásával a káliumjodát és káliumjodid mennyiségét is megadtuk. A IV. sz. egyenlet szerint u. i. 5 g nátriumtioszulfátnak 0,7186 g káliumjodát és 2,7873 g káliumjodid felel meg. Ha tehát a n. sósav beállításánál 20 cm^3 4%-os káliumjodátoldatot (= 0,8 g káliumjodát) és 3 g káliumjodidot alkalmazunk, úgy ezen anyagok még akkor is feleslegben lesznek, ha a beállítást a maximális mennyiségű (5 g) nátriumtioszulfáttal végezzük. Az $\frac{1}{10}$ n. sósav beállításánál természetesen a fenti mennyiségek tizedrészét alkalmazzuk célszerűen, vagyis 2 cm^3 4%-os káliumjodátoldatot (= 0,08 g káliumjodát) és 0,3 g káliumjodidot.

Hogy e módszer helyességéről, illetőleg használhatóságáról meggyőződjem, ugyanezen savakat más anyagokkal is beállítottam. Összehasonlítás céljából a következő anyagokat használtam: 1. káliumhidrokarbonátot (KHCO_3), 2. bóraxot ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 3. káliumtetroxalátot ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és 4. sósavasavat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Hogy a különböző módon elért eredmények összehasonlíthatók legyenek, úgy jártam el, hogy ezekből kiszámítottam a sósavnak azt a térfogatát, amely az alkalmazott beálló anyagok egyenértékű mennyiségére — nevezetesen a gramm-egyenértéksúlyni mennyiség $\frac{1}{100}$, illetőleg $\frac{1}{1000}$ részére — fogyott volna.

A normál sósav beállítása.

A normál sósav beállítására három anyagot használtam és pedig a nátriumtioszulfátot, a kristályos bóraxot és a káliumhidrokarbonátot. Az idevágó adatok az alábbi táblázatokban vannak feltüntetve:

I. Beállítás kristályos nátriumtioszulfáttal.

A finoman porított anyagot Erlenmeyer-lombikban kevés deszt. vízben feloldottam, hozzá 20 cm^3 4%-os káliumjodát-, 1—2 cm^3 keményítőoldatot és 3 g káliumjodidot adtam. Ezt az elegyet 50—100 cm^3 -re hígítottam és a beállítandó sósavval a fel-felbukkanó sötétkékvagy kékesbarna színeződés megmaradásáig titráltam.

A kísérlet száma	Lemért krist. nátriumtioszulfát g	Fogyott sósav-oldat cm^3	2,482 g nátriumtioszulfatra eső sósavoldat cm^3	Közép-érték cm^3
1.	2,6752	10,75	9,97	
2.	2,7219	10,94	9,98	
3.	2,6650	10,67	9,94	9,97
4.	2,7079	10,89	9,98	
5.	2,7440	11,03	9,98	

II. Beállítás kristályos bóraxsal.

Indikátor: methyloorange; a titrált oldat térfogata: 50—60 cm³.

A kísérlet száma	Lemért krist. bórax g	Fogyott sósav-oldat cm ³	1,9072 g bóraxra eső sósavoldat cm ³	Közép-érték cm ³
6.	1,9184	10,00	9,94	
7.	1,9542	10,19	9,94	
8.	1,8368	9,57	9,94	9,94
9.	1,8331	9,55	9,94	
10.	1,9763	10,32	9,96	

III. Beállítás káliumhidrokarbonáttal.

Indikátor: methyloorange; a titrált oldat térfogata: 30—50 cm³.

A kísérlet száma	Lemért kálium-hidrokarbonát g	Fogyott sósav-oldat cm ³	1,0011 g káliumhidrokarbonátra eső sósavold. cm ³	Közép-érték cm ³
11.	0,9936	9,85	9,92	
12.	1,0195	10,13	9,95	
13.	1,0281	10,24	9,97	9,95
14.	1,0068	10,04	9,98	
15.	1,0058	10,00	9,95	

A tizednormál sósav beállítása.

A tizednormál sósav beállítására kristályos nátriumtioszulfátot, bóraxot, káliumhidrokarbonátot, valamint közvetett eljárással kálium-tetroxalátot és sósavasavat alkalmaztam. E mérések adatait a következő táblázatok tartalmazzák:

IV. Beállítás kristályos nátriumtioszulfáttal.

A finom porrá tört és kevés vízben feloldott anyaghoz 2 cm³ 4%-os káliumjodát-, 1—2 cm³ keményítőoldatot és 0,3 g káliumjodidot adtam, majd az elegyet 50—100 cm³-re hígítva a beállítandó sósavval a kék színeződés megmaradásáig titráltam.

A kísérlet száma	Lemért krist. nátriumtioszulfát g	Fogyott sósav-oldat cm ³	248,2 mg nátriumtioszulfátra eső sósavoldat cm ³	Közép-érték cm ³
16.	0,2547	9,65	9,40	
17.	0,2891	10,98	9,43	
18.	0,3230	12,28	9,44	9,42
19.	0,2748	10,45	9,44	
20.	0,4548	17,23	9,40	

V. Beállítás kristályos bóraxsal.

Indikátor: methylvörös; a titrált oldat térfogata: 30—50 cm³.

A kísérlet száma	Lemért krist. bórax g	Fogyott sósav-oldat cm ³	190,72 mg krist. bóraxra eső sósavoldat cm ³	Közép-érték cm ³
21.	0,2030	9,99	9,39	
22.	0,2100	10,35	9,40	
23.	0,2278	11,23	9,40	9,39
24.	0,2225	10,95	9,39	
25.	0,2324	11,43	9,38	

VI. *Beállítás káliumhidrokarbonáttal.*Indikátor: methylorange; a titrált oldat térfogata: 30—50 cm³.

A kísérlet száma	Lemért káliumhidrokarbonát g	Fogyott sósav-oldat cm ³	100,11 mg káliumhidrokarbonátra eső sósav-oldat cm ³	Közép-érték cm ³
26.	0,1095	10,30	9,42	9,40
27.	0,1305	12,24	9,39	
28.	0,1295	12,11	9,36	
29.	0,1300	12,22	9,41	
30.	0,1179	11,09	9,42	

VII. *Beállítás káliumtetroxaláttal.*

A lemerített mennyiségű és kevés vízben feloldott káliumtetroxalátot fenolftalein indikálása mellett tizednormál baritvizzel titráltam. A titrált oldat térfogata: 30—50 cm³.

A kísérlet száma	Lemért káliumtetroxalát g	Fogyott 0,1 n. baritvíz cm ³	84,72 mg káliumtetroxalátra eső baritvíz cm ³	Közép-érték cm ³
31.	0,1052	12,55	10,11	10,10
32.	0,0533	6,35	10,09	
33.	0,0847	10,10	10,10	
34.	0,0779	9,30	10,11	
35.	0,0976	11,60	10,07	

VIII. *A beállítandó sósavoldat titrálása a káliumtetroxaláttal beállított baritvizzel.*

Indikátor: fenolftalein.

A kísérlet száma	Lemért sósav-oldat cm ³	Fogyott 0,1 n. baritvíz cm ³	10,10 cm ³ baritvizzre, tehát 84,72 mg káliumtetroxalátra eső sósavoldat cm ³	Közép-érték cm ³
36.	10,05	10,80	9,40	9,37
37.	10,24	11,05	9,36	
38.	10,06	10,85	9,36	
39.	10,18	11,00	9,35	
40.	10,20	11,00	9,37	

IX. *Beállítás kristályos sóskasavval.*

A lemerített kristályos sóskasavat kevés vízben oldottam és fenolftalein indikálása mellett tizednormál baritvizzel titráltam. A mg egyenértéksúlynyi sóskasavra eső sósavoldat mennyiségét a VIII. táblázat adataiból számítottam ki.

A kísérlet száma	Lemért krist. sóskasav g	Fogyott 0,1 n. baritvíz cm ³	63,02 mg sóskasavra eső baritvíz cm ³	K. é. cm ³	10,11 cm ³ baritvizzre, tehát 63,02 mg sóskasavra eső sósavoldat cm ³	K. é. cm ³
41.	0,0760	12,20	10,12	10,11	9,41	9,38
42.	0,0652	10,50	10,15		9,37	
43.	0,0992	15,90	10,10		9,37	
44.	0,0921	14,75	10,09		9,36	
45.	0,0918	14,70	10,09		9,37	

A fenti táblázatokból látható, hogy a beállításra használt anyagok egyenértékű mennyiségei nagyjában ugyanazt a sósavmennyiséget igényelték.

Mindamellett feltűnő, hogy úgy a normál, mint a 1/10 n. sósav esetében a nátriumtioszulfáttal való beállításnál nyert középérték kissé nagyobb a többinél. Az I., II. és III. táblázat szerint u. i. a gramm-egyenértéksúlynyi mennyiség $\frac{1}{100}$ részére eső sósavmennyiségek a nátriumtioszulfát, bórax és káliumhidrokarbonát esetében a következőknek adódtak: 9,97 9,94 9,95 cm^3 ; a IV., V., VI., VIII. és IX. táblázat értelmében pedig a gramm-egyenértéksúlynyi mennyiségek $\frac{1}{1000}$ részére eső sósavterfogatok a nátriumtioszulfát, bórax, káliumhidrokarbonát, káliumtetroxalát és sóska sav alkalmazásánál a következők voltak:

9,42 9,39 9,40 9,37 és 9,38 cm^3 .

Az eltérés a többi középérték átlagos értékétől; $\pm 0,03 \text{ cm}^3$. Ha ezt a $0,03 \text{ cm}^3$ -t mint javító számot alkalmazzuk és tehát a fogyott cm^3 -ek számából, illetőleg az azonos mennyiségű nátriumtioszulfátra vonatkoztatott mérések középértékeiből levonjuk, akkor az így kapott eredmények teljesen megegyeznek az átlagos értékkel.

Dacára annak, hogy módszerem használhatóságáról meggyőződtem, kerestem és találtam hibaforrást is. Bár rendes körülmények között szerencsére semmi kihatással nincs a titrálási eredmények kialakulására, mégis kötelességemnek tartom — épen a módszer használhatóságának érdekében — röviden megemlíteni.

A levegő széndioxidjának és így a deszt. vízben oldott állapotban levő szénsavnak zavaró hatásáról van u. i. szó. A szénsav zavaró hatása két módon nyilvánulhatna meg és pedig: 1. A szénsav (helyesebben a hidrogénionok) a jodid-jodát elegyből jódot tesz szabaddá. 2. Az oldott állapotban levő nátriumtioszulfáttal is reakcióba léphet. Ami az utóbbi hatást illeti, ezzel röviden végezhetek. Ez a reakció u. i., amely egyébként kétségtelenül egyik tényezője a jodometriás mérőoldat gyanánt használt nátriumtioszulfát-oldat titerváltozásának, nézetem szerint figyelmen kívül hagyható, mert a titrálásra kerülő elegyben helyet foglaló nátriumtioszulfát így oldatban is épen olyan jól definiáltnak tekinthető — a titrálásnak aránylag rövid időtartama (5—10 perc) következtében — mint maga a kristályos nátriumtioszulfát.

Ami pedig a szénsavnak a jodid-jodát elegyre gyakorolt hatását illeti, erre vonatkozólag legyen szabad megemlítenem, hogy az oldott szénsav — illetőleg a belőle lehasadt hidrogénionok — csak nagyobb töménységben hat zavarólag, nevezetesen olyan értelemben, hogy — jódot választván ki — kisebbiti a sósav-oldat egyenértékű mennyiségét. Az aránylag csekély mennyiségű szénsav azonban, amelyet a desztillált víz általában tartalmazni szokott, egyáltalán nem gyakorol zavaró hatást a normál sósavnak nátriumtioszulfáttal való beállítására. Ez kitűnik az I. és a IV. táblázat oldataiból is, mert hiszen a sósav egyenértékű mennyisége nemhogy kisebbsnek, hanem inkább nagyobb-nak adódott, mint a többi titrálási eljárások esetében. Tény egyfelől az, hogy magából a jodid-jodát elegyből hasonló hígításban alkalmazva hosszabb-rövidebb idő alatt ez a kevés szénsav is tesz jódot

szabaddá (20 cm³ 4⁰/o-os káliumjodát-oldat és 3 g káliumjodidnak 100 cm³-re hígított oldatából 5 perc alatt kb. 1/2 csepp tizednormál oldatnak megfelelő mennyiségű jódot termel az oldott szénsav; 2 cm³ 4⁰/o-os káliumjodát-oldat és 0,3 g káliumjodidnak 100 cm³ hígított oldatából azonban már csak mintegy 1/2 óra alatt választ ki az oldott szénsav hasonló mennyiségű jódot). Másfelől azonban az is könnyen belátható, hogy az oldott szénsavnak még ez a csekély mérvű zavaró hatása sem érvényesülhet a nátriumtioszulfátot is tartalmazó elegyben épen a nátriumtioszulfát jelenléte következtében.

Abban az esetben azonban, ha a titrálendő elegy nagyobb mennyiségű szénsavat tartalmaz, a zavaró hatás fellépése elkerülhetetlen, mint ez az alábbi adatokból is kitűnik.

A lemért nátriumtioszulfátot szénsavdús vízben oldottam, majd 2 cm³ 4⁰/o-os káliumjodát- és 1—2 cm³ keményítő-oldat, valamint 0,3 g káliumjodid hozzáadása után 0,1 n. sósavval a kék szín megmaradásáig titráltam.

A kísérlet száma	Lemért nátriumtioszulfát g	Az elegy térfogata cm ³	A 18 C° hőmérsékletű elegy CO ₂ tartalma cm ³	0,1 n. sósav cm ³ fogyott	számított*	Eltérés cm ³
46.	0,3015	100	5	10,70	11,44	0,74
47.	0,3782	100	10	12,38	14,35	1,97

Vizsgálat tárgyává tettem még azt is, hogy nem lenne-e célszerű a titrálásra előkészített elegyet előzőleg kiforralni? Ebből a célból 2—2 cm³ 4⁰/o-os káliumjodát- és 1—1 cm³ keményítő-oldat elegyét deszt. vízzel 100 cm³-re hígítottam és ezen elegyeket 20 percen át forraltam, majd gyorsan lehűtve lemért mennyiségű nátriumtioszulfátnak és 0,3 g káliumjodidnak hozzáadása után 0,1 normál sósavval titráltam. Erre vonatkozó adataim a következők:

A kísérlet száma	Lemért krist. nátriumtioszulfát g	Fogyott 0,1 normál sósav cm ³	0,2482 g nátriumtioszulfátra eső sósav cm ³	Középérték cm ³
48.	0,3057	11,61	9,43	9,41
49.	0,2846	10,77	9,39	

Az itt kapott sósav-egyenértékeknek összehasonlítása a IV. sz. táblázat adataival meggyőző arról, hogy az elegynek előzetes kiforrálása a közönséges desztillált víz esetében teljesen felesleges.

Annak bizonyítása, hogy a szénsav zavaró hatását közönséges desztillált víz esetében a titrálási időnek aránylag igen rövid tartama miatt figyelmen kívül hagyhatjuk, szolgáljon az alábbi kísérlet. Az előkészített és 100 cm³-re hígított elegyet nem rögtön, hanem csak 18 óra múlva titráltam.

A kísérlet száma	Lemért krist. nátriumtioszulfát g	Kb. 0,1 normál sósav cm ³ fogyott	számított*	Eltérés cm ³
50.	0,2567	9,67	9,74	0,07

Ebből a mérési adatból kitűnik, hogy az említett zavaró hatás még 18 óra múlva is oly kismérvű, hogy az 5—10 percig tartó titrálás szempontjából már nyugodtan figyelmen kívül hagyható.

* A IV. sz. táblázat középértéke alapján.

Az általam ajánlott módszerrel a normál és tizednormál sósav beállítását a következő módon végezzük:

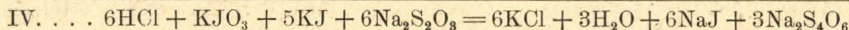
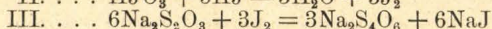
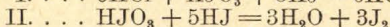
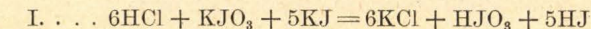
A finom porrá tört kristályos nátriumtioszulfátnak — a normál sósav esetében — mintegy 2—5 g-nyi, illetőleg — a tizednormál sósav beállításánál — mintegy 0,2—0,5 g-nyi mennyiségét pontosan lemérjük és kevés deszt. vízben feloldjuk. Ehhez az elegyhez 20 cm³ 4%-os káliumjodát-oldatot és 3 g káliumjodidot adunk, ha normál, illetőleg 2 cm³ 4%-os káliumjodát-oldatot és 0,3 g káliumjodidot, ha tizednormál sósavat állítunk be. Majd az elegyet 1—2 cm³ keményítő-oldat hozzáadása után kb. 100 cm³-re felhígítjuk és a beállítandó savból addig csepegtetünk hozzá, míg az eredetileg szintelen oldat — melyben a titrálás egész tartama alatt eleinte gyorsabban, majd mindig lassabban eltűnő sárga, illetőleg kék foltok jelennek meg — kék színűvé válik.

Megemlítem ezekkel a mérésekkel kapcsolatban, hogy megkíséreltem ezt a módszert alkalmazni a savaknak meghatározására is. Ilyenirányú munkám már folyamatban van.

Dolgozatomat a kir. m. Pázmány Péter tud. egyetem II. számú chemiai intézetében készítettem. Kötelességemnek tartom, hogy az intézet igazgatójának méltóságos dr. Bugarszky István egyetemi ny. r. tanár úrnak e helyen is köszönetet mondjak pártfogó támogatásáért és meleg érdeklődéséért.

Neue Methode zur Einstellung der normalen Salzsäure.

Es wurde zur Einstellung v. n. und $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure die Verwendung des Natriumthiosulfats als eines Urstoffs vorgeschlagen. Die Einstellung beruht auf den folgenden allbekannten Gleichungen:



Die Einstellung der n. und $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure wird mit der vom Verfasser ausgearbeitete Methode in folgender Weise ausgeführt:

Eine Menge von etwa 2—5 g-im Falle der n. Salzsäure-, bzw. 0,2—0,5 g-bei der Einstellung der $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure- von gepulverten, kryst. Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) wird genau abgewogen und in cca. 40—50 ccm. dest. Wasser gelöst. Man versetzt diese Lösung mit 20 ccm einer 4%-igen Kaliumjodatlösung und mit 3 g Kaliumjodid, wenn eine n., bzw. mit 2 ccm. einer 4%-igen Kaliumjodatlösung und mit 0,3 g Kaliumjodid, wenn eine $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure eingestellt werden soll. Dann wird die mit 1—2 cm³ Stärkelösung versetzte und auf cca. 100 ccm. verdünnte Lösung mit der einstellenden n., bzw. $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure solange titriert, bis die anfangs farblose Flüssigkeit blau wird.

J. Bicskei.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemiai szakosztályának 1932. évi január hó 26-án tartott 254. ülése.

Szebellédy László a nitrátoknak elektrolizissal való meghatározásáról tartott előadást. Ismertette az eljárás történeti fejlődését, a hibaforrások fokozatos kiküszöbölésére irányuló törekvéseket és saját módosítását, melynek lényege, hogy a redukció bórsavas közegben történik. Buchböck Gusztáv hozzászólása után Zemplén Géza elnök az ülést bezárta.

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 3.50 pengő, bolti ára 6 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 4 pengő, bolti ára 7 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 4.50 pengő, bolti ára 8 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő, bolti ára 5 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 3.50 pengő, bolti ára 6 pengő.

KRALIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 4.50 pengő, bolti ára 8 pengő.

Sajtó alatt

A Magyar Chemiai Folyóirat
XXXVII—XXXVIII. évfolyamának
melléklete

A KOLLOIDOK TERMÉSZETTUDOMÁNYI JELENTŐSÉGE

Írta

Dr. Buzágh Aladár
egyet. m. tanár

Amint a könyv elkészült, megkapják a Kir. Magyar Természettudományi Társulat mindazon tagjai, akik az 1931. és 1932. évekre a Magyar Chemiai Folyóiratra előfizettek vagy átalányt fizettek.

!! Most jelent meg a befejező kötet !!

ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK

TÁMOGATÁSÁRA

ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ

EGYETEMI TANÁR

I. kötet:

Alapismeretek. — Nyílt szénláncú vegyületek.

Terjedelme 254 oldal. Bolti ára 15 pengő.

II. kötet:

Gyűrűs és ismeretlen szerkezetű anyagok.

Terjedelme 324 oldal. Bolti ára 15 pengő.

Szakosztályunk tagjai és folyóiratunk olvasói bármelyik kötetet kedvezményes áron 12 P-ért, az egész munkát 30 P helyett 24 P-ért tetszőleges példányszámban portómentesen kapják, ha az összeget postautalványon beküldik az *Egyetemi Chemiai Intézet Pécs* (nem a szerző) címére.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV	BUGARSZKY ISTVÁN	KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE	VARGA JÓZSEF	'SIGMOND ELEK
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI		

PLANK JENŐ

1932. MÁRCIUS—JÚNIUS

XXXVIII. ÉVFOLYAM. 3—6. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1932

TARTALOM.

Oldal

<i>Zechmeister László és Tóth Géza:</i> Vizsgálatok a rákpáncél sósavas lebontásáról	33
— — <i>Untersuchungen über die Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure</i>	41
<i>Hatos Géza:</i> Kompenzációs készülékek használata a p_H -értékek különösebb számítás nélkül való meghatározására	41
— <i>Über den praktischen Gebrauch der Kompensationsapparate zur Vermeidung der umständlichen Berechnungen bei den p_H-Bestimmungen</i>	44
<i>Csiirös Zoltán:</i> Glükózidok és összetett cukrok szintézise	44
<i>Urmánczy Antal:</i> Neutrális sóhatás a hangyasav és jód reakciójánál	56
— <i>Über die Neutralsalzwirkung der Reaktion zwischen Jod und Ameisensäure</i>	74
<i>vitéz Cholnoky László:</i> A japán paprika pigmentje	74
— <i>Über das Pigment des japanischen Paprikas</i>	79
<i>Zsivny Viktor:</i> Az 1930 és 1931 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások	79
<i>Szebellédy László:</i> A stroncium és bárium egymás mellett való meghatározása bromid alakjában	81
— <i>Über die Trennung und Bestimmung des Strontiums und Bariums als Bromid</i>	83
<i>Migray Emőd:</i> Új segédeszköz a bürettában levő folyadék állásának pontos leolvasására	83
Jelentés a szakosztály 255. és 256. üléséről	84

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomtatottakat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tízennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsok, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSERE

XXXVIII. KÖTET.

1932. MÁRCIUS—JUNIUS

3—6. FÜZET.

Vizsgálatok a rákpáncél chitinjének sósavas lebontásáról.

Zechmeister László és Tóth Géza-tól.

— A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat. —

Számos alsóbbrendű állatfaj testének mehanikai tartója nem esontozat, hanem védőpáncél, melynek főalkatrészéül egy nitrogéntartalmú polysaccharidot, a chitint ismerték fel. Tiszta chitint nyerhetünk rákpáncélból, vagy bogarak fedőszárnyából a kísérő anyagok eltávolítása útján. A visszamaradó chitin nagy vegyi ellenálló képességgel bír, megfelelően élettani rendeltetésének.

Egészen a múlt évig csak a legkisebb tégláját ismerték a polyóznak: már *Ledderhose*¹ megfigyelte, hogy teljes hidrolizisnél ecetsav mellett, klórhidrát alakjában *glucosamin*

CHO

|
CH.NH.CO.CH₃

|
CHOH

|
CHOH

|
CHOH

|
CH₂OH

N-acetyl-glucosamin

CHO.CH(NH₂).CHOH.CHOH.CHOH.CH₂OH

lép fel, *Fraenkel* és *Kelly*² pedig az *N-acetyl-glucosamin* (képletét lásd baloldalt) elkülönítésével megmutatták, hogy az acetyl-gyök a chitin nitrogénatomjaihoz kapcsolódik, vagyis hogy elsődleges aminocsoport nem fordul elő a polyózmolekulában.

Miután a cellulóz sósavas lebontásánál sikerült jól kristályosodó, magasabb közbeneső termékeket elkülönítenünk (cellotrióz C₁₈H₃₂O₁₆, cellotetraóz C₂₄H₄₂O₂₁ és cellohexaóz C₃₆H₆₂O₃₁)³, érdemesnek látszott kiterjeszteni e kísérleteket az állati vázanyagra is. *Ledderhose* forró, tömény sósavval való kivonás útján glucosamin-klórhidrátot nyert, viszont más szerzők hideg tömény sósavval csapják át tisztítás végett a chitint, anélkül, hogy említésre méltó változás történnék.⁴ A két munkamódszer határeset, közöttük sejtettük a hidrolizis közbeneső termékeinek elkülönítésére nézve kedvező kísérleti körülményeket.

Tényleg kiderült, hogy hideg, túltelített sósav gyorsan oldja a chitint és hogy a nyomban meginduló lebontás mérsékelt sebességgel halad előre.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1200 (1876); Zeitschr. phys. Chem. 2, 213 (1878).

² Monatsh. Chem. 23, 123 (1902).

³ Ber. d. d. chem. Ges. 64, 854 (1931).

⁴ D. H. Wester, Arch. Pharmaz. 247 292 (1909); E. Knecht u. E. Hibbert, C. 1927 II. 90; P. Karrer u. A. Hoffmann, Helv. chim. Acta 12, 616 (1929).

Különös, hogy az erősen klórhidrogén-tartalmú, friss chitinoldat *balraforgatást* mutat, amelynek értéke az idő előrehaladtával mindinkább apad, 6—8 óra alatt teljesen eltűnik, majd jobbraforgatásnak ad helyet. Ha a lebontás menetét az alább részletezendő kísérleti feltételek mellett 15 óra múlva megszakítjuk, a már gyengén jobbraforgató folyadékot ezüstkarbonáttal semlegesítjük és a klórezüst-izapót leszűrjük, úgy a nyert oldat igen különböző molekulásúlyú termékeket tartalmaz: polysaccharidoktól le egészen a monoz-lépcsőig.

A besűrített oldat alkohol hatására bőséges mennyiségű közép-magas molekulásúlyú anyagot választ le, a tisztított anyalúgnak éterral való óvatos kezelésénél pedig szép kristályok jelennek meg, amelyekben a már említett N-acetyl-glucosaminra ismertünk. A 15 órás kísérletnél képződő bonyolult anyaghalmaz hozzávetőleges mérlege a következő:

15% vízben oldhatatlan termék (a klórezüstben),

60% közepes frakció és

25% N-acetyl-glucosamin.

A legmagasabb molekulásúlyú rész vizsgálata még nem időszerű, a kristályos és analízis-tiszta glucosaminszármazék azonosítása könnyen sikerült, de az egész hidrolizátum nagyobbik felét alkotó *közbeneső termékek* feldolgozása hosszú ideig nem járt kielégítő eredménnyel. Többször megismételt átcsapási műveletek folyamán különböző összetételű és jellegű anyagokhoz jutottunk ugyan, azonban egyiküket sem sikerült eddig kristályos állapotba vinni.

Egészen más és pedig sokkal kedvezőbb kilátások nyíltak meg, amidőn e tisztított termékek *acetylálásához* fogtunk. Hideg pyridines közegben ecetsavanhidriddel való óvatos kezelésnél az említett frakciók egy része néhány nap alatt oldatba megy és az alább leírt eljárás folyamán 1—2 mm hosszú, szintelen tűben kristályosodó acetáttá változik. A közelebbi vizsgálat szerint két különböző frakcióból nyert acetát nem azonos, hanem azok a lebontás két eltérő, bár egymáshoz közelálló fokának felelnek meg:

1. *Chitobiose-octaacetat* $C_{12}H_{16}O_9N_2(CO \cdot CH_3)_8$. Molekulásúlya 676, olvadáspontja 305° (korr.), fajlagos forgatóképessége $[\alpha]_D = +55^\circ$ (jégecetben). Kloroformban elég jól oldódik, épígy forró borszeszben is. Munkálataink közben jelent meg *Bergmann*, *Zervas* és *Silberkweit*⁵ értekezése, akik más eljárással (kénsavas acetolízis útján) ugyanezen terméket nyerték s így ők e vegyület felfedezői. Az ott közölt állandókat (olvadáspont 289° , $[\alpha]_D = +50^\circ$) helyesbítjük.

2. *Chitotriose-undecaacetat* $C_{18}H_{24}O_{13}N_3(CO \cdot CH_3)_{11}$. Molekulásúlya 963, olvadáspont 315° (korr.), fajlagos forgatás $[\alpha]_D = +33^\circ$. Kloroformban és alkoholban az előbbinél lényegesen kevésbé oldható. Ez a vegyület új s a chitin-hidrolízis folyamán fellépő, jelenleg ismert legmagasabb lépcsőt definiálja.

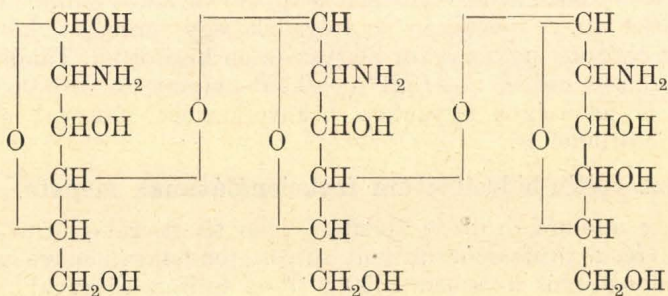
Az acetátok nitrogéntartalmúak: úgy, mint az eredeti chitinben és mint a lebontás végtermékében, minden hexóz-gyökre, vagyis a főszénlánc minden 6 szénatomjára 1 nitrogénatom esik; a 40%-os sósavval végzett bontást nem kísérik tehát zavaró mellékfolyamatok.

⁵ Naturwiss. 19, 20 (1931).

A készítmények azonosításának elengedhetetlen előfeltétele a *molekulasúlyok szabatos meghatározása*, minthogy a százalékos összetétel csak nagyon kevésbé változik, ha pl. a bióz-acetáttól a trióz-, majd a tetraóz-származékhoz haladunk. A cellulózból előállítható oligosaccharidok vizsgálatánál is jól bevált *Bergmann-Machemer-féle*⁶ módszer, amely lényegében *Willstätter* és *Schudel*⁷ jodometriás eljárásán alapszik és az aldehycsoportokat határozza meg hypojodit segítségével, a chitinből nyert aminocukrok sorában nem mutatkozik használhatónak, mert a jódszám s így a belőle kiszámított molekulásúly értéke nagy mértékben függ a kísérleti körülményektől (l. alább). Másfelől a chitotrióz-acetát nagyfokú oldhatatlansága lehetetlenné tette a szokásos ebullioszkópos, illetve kryoszkópos eljárások alkalmazását. Még olvasztott kámforban is oly nehezen oldható az acetát, hogy *Rast* mikromódszerének hasznosításáról szintén le kellett mondanunk.

A feladat megoldása csak akkor járt sikerrel, amidőn *jégecetre* alkalmaztuk a forrpontemelkedési módszert. Számos kísérlet tanúsága szerint a magas forrpont ellenére sem történik ilyenkor bomlás, hanem vegyi és optikai szempontból sértetlen állapotban nyerhető vissza az anyag a mérés befejezte után. Ellenőrzésül oly acetátok vizsgálata szolgált, amelyek molekulasúlya más úton is meghatározható, ilyenek pl. glukóz-pentaacetát, cellobióz-octaacetát, cellotetraóz-tetradecaacetát, glucosamin-pentaacetát és chitobióz-octaacetát. A jól összevágó eredmények alapján más, teljesen acetylált cukorféleségek molekulasúlyának megállapítására is ajánlhatjuk a módszert. Részben acetylált származékok természetesen kívül esnek annak keretein.

Szerkezeti kérdések. Miután már korábban kiderült, hogy a cellulózban 1,4-kötések tartják össze a szőlőcukor-gyököket, *Meyer* és *Mark*⁸ Röntgen-vizsgálatok alapján a chitinre nézve is hasonló szerkezeti elvet tételtek fel, amelyet *Bergmann*, *Zervas* és *Silberkweit* új közleménye biztosabb kísérleti alapra fektetett. Mindezen kutatások alapján a chitotriose valószínű képlete a következő:



A fenti jelképből hiányzik a konfiguráció, aminek egyszerű oka az, hogy a főláncnak nitrogént hordozó szénatomjai ebben a tekintetben nincsenek felderítve. Egyszerűbb szóval, nem ismeretes még biz-

⁶ Ber. d. d. chem. Ges. **63**, 316, 2304 (1930).

⁷ Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 780 (1918).

⁸ *K. H. Meyer* és *H. Mark*, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig, 1930).

tosan, hogy maga a glucosamin a *d-glukóz* vagy a *d-mannóz* származéka-e? Desamidálás útján eddig nem sikerült a kérdést eldönteni és ilyen irányú, hosszabb idő óta folyamatosan levő kísérleteink sem vezettek még egyöntetű eredményre.

Ugyancsak kétséges, hogy az állati és növényi chitin-féleségek milyen mértékben azonos szerkezetűek. Éppen ezért további kísérleteink tárgyát képezi az a probléma, hogy a gomba-chitin sósavas lebontásánál ugyanazok az összetett aminocukrok lépnek-e fel, mint rák-chitinből, vagy nem.

Kísérleti rész.

A chitin optikai viselkedése tömény sósavas oldatban.

A forgatás irányának megfordulását a hidrolízis folyamán az alábbi példa szemlélteti:

0,3174 g chitint 50 cm³ jéggel hűtött tömény sósavban (fajsúly 1,21 15⁰-on) oldottunk és az aszbeszten át szűrt tiszta oldatot 20⁰-on tartottuk. 4 dm-es csőben mért értékek:

0 óra	40 perc	mulva	$\alpha_D^{20} = -0,76^0$
1 "	40 "	" "	-0,60 ⁰
4 "	40 "	" "	-0,20 ⁰
5 "	40 "	" "	-0,11 ⁰
6 "	40 "	" "	-0,06 ⁰
8 "	05 "	" "	+0,04 ⁰
9 "	35 "	" "	+0,10 ⁰
22 "	30 "	" "	+0,43 ⁰
30 "	00 "	" "	+0,38 ⁰

Az utolsó leolvasásnál észlelt csökkenés valószínűleg reverzió alapul.

Ha a még erősen balraforgató oldatot jéggel felhígítjuk, úgy a forgatásszög nagysága pillanatnyilag sokkal erősebben csökken, mint az pusztán a koncentrációváltozás alapján várható lenne. Példa: a fenti kísérlet 40.-ik percében a folyadék egy próbáját kétszeresen, egy másik részletét ugyanakkor négyszeresen hígítottuk. Talált forgatásszögek 4 dm-es csőben: $-0,21^0$ ($-0,38^0$ helyett) és $-0,06^0$ ($-0,19^0$ helyett). E jelenségek ugyanígy bekövetkeznek sósavval előzetesen ácsapott chitinnel is.

A chitin-hidrolizátum frakcionálásának menete.

100 g finomra őrölt és átszitált, igen tiszta rák-chitint, amelyet Zemplén Géza professzor úr volt szíves rendelkezésünkre bocsátani, 4 literes üveg dugós üvegben 1650 g 0⁰-on telített sósavval kevertünk el. Félórai enyhe rázogatós alatt az anyag teljesen oldatba megy. Ekkor 20⁰-os vízbe állítjuk a zárt üveget és 15 órával később 20 percen át vízszivattyú segítségével eltávolítjuk a klórhidrogén egy részét. Ezután 4 liter jeges vízzel való óvatos hígítás következik, majd semlegesítés frissen kicsapott ezüstkarbonát-iszap kis feleslegével. A leszűrt és a mosóvizekkel egyesített oldat némi ezüstöt tartalmaz, mely azonban híg sósav hozzáecseppentése útján könnyen eltávolítható.

Az újból megszűrt, átlátszó folyadékot légritkított térben 1 literre pároltuk be.

1 liter 96%-os alkohol fehér csapadékot okozott (I. frakció = 18 g), mely leszívás és szárítás után vízben csak részben oldható s így kétségtelenül magas molekulásúlyú termékek elegyéből áll. A vákuumban 400 cm³-re töményített anyalúgból 4 liter alkohollal a II. frakciót (27 g) választottuk le; az utóbbi már teljesen oldódik vízben és határozottan édeskés ízű, szintén amorf anyag. Most a lehetőleg teljesen bepárolt szűrlet maradékát 600 cm³ alkohollal főztük ki, az oldhatatlan részt 40 cm³ meleg vízzel vettük fel és az egyesített oldatokhoz további 400 cm³ alkoholt adtunk. A lehülésnél 2,2 g anyag vált le (III. frakció), a szűrlet besűrítése és az éppen leírt művelet megismétlése útján pedig további 2,2 g-ot sikerült kitermelni (IV. frakció).

Az alacsonyabb lebontási termékek elkülönítésére borszesz már nem alkalmas, azért az alkoholos szűrlethez 1 térfogat étert adtunk: ragacos termék vált le (V. frakció, 4–5 g). Ennek eltávolítása után apró részletekben, 1 hét leforgása alatt további 1 liter étert volt célszerű a folyadékba vinni, amikor is lassanként szép, kristályos termék jelent meg, amelynek főtömege N-acetyl-glucosaminból állt (VI. frakció, termelés: 19,5 g). A bepárolt szűrlet maradékának alkoholos oldatából éter segítségével ugyanezen eljárással még 3 g hasonló összetételű, szintén kristályos anyagot különítettünk el.

N-acetyl-glucosamin.

A VI. frakciót alkohol-éterből akként kristályosítottuk át, hogy a legelőször leváló tüket leszűrtük és eltávolítottuk. A kristálytömeg főrészből 5,2 g került további feldolgozás alá: a forró methylalkoholos oldat (400 cm³) szobahőfokon 3 óra alatt némi anyagot választott le, a 100 cm³-re bepárolt szüredék lehűtése pedig igen szép, szintelen kristályokat eredményezett (1,5 g). Az anyalúgból éter segítségével még 2,4 g-ot sikerült kiválasztani. Az 1,5 g-os frakció a vizsgálat szerint már tiszta volt, csupán biztonság okából kristályosítottuk methanol segítségével még egyszer át.

Szintelen, hosszú tűk. A mikroszkópos kép teljesen egységes. Olvadáspont 192°; glucosamin-klórhidrátból más úton készült N-acetyl-glucosaminnal nem mutatkozott depresszió.

Az elemzés és molekulásúly-meghatározás eredménye a következő:

0,1387 g anyag adott 0,2205 g CO₂-t és 0,0871 H₂O-t.
 0,2471 " " " 13,80 cm³ N-t (21°, 748, korr. 734 mm).
 C₈H₁₅O₆N. Számított: 43,41% C, 6,84% H, 6,33% N.
 Talált: 43,36 " " 7,03 " " 6,26 " "

Molekulásúly-meghatározás kryoszkóposan, vízben (k = 1,86):

0,1955 anyag 11,71 g vízben: Δ = 0,151°.

C₈H₁₅O₆N. Számított: M = 221.

Talált: M = 206.

Optikai forgatóképesség. Az anyag jobbra forgat. erősen lefelé mutarotál és vizes közegben az alábbi végértéket adta:

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 1,21) : (4 \times 0,7820) = + 38,7^\circ.$$

Részszám-meghatározás:

0,0707 g anyag fogyasztott 13,06 cm³ 0,1 normál-permanganat-oldatot.

Talált részszám: 1,17, tehát a szőlőcukor redukálóképességének mintegy 60%-a.

Octaacetyl-chitobiose.

Az V. frakciót 20 cm³ pyridin és ugyanannyi ecetsavanhidrid elegyébe vittük. Lassú acetylálás következett be s ennek megfelelően az anyag részben oldatba ment. Két nap múlva leöntve a folyadék tisztáját, megismételtük a műveletet, úgyhogy csak jelentéktelen mennyiségű termék maradt szilárd állapotban vissza. Az egyesített és megszűrt folyadékból 100 cm³ éter csak kis csapadékot okozott, amelynek leszűrése után a jeges vízbe öntött anyalúgot 30—30 cm³ kloroformmal háromszor összeráztuk. A vízzel jól kimosott, majd szárított kloroformos oldat 10 térfogat petroléter hatására szirupos tömeget választott le. Mintegy 65 cm³ forró borszesszel leoldva az edény faláról ezt a nyersterméket, már a kihülésnél bogács-szerű alakulatokká összeállt tűk jelentek meg. A szép acetátot elegendő volt forró aethylalkoholból kétszer átkristályosítani (tisztá kitermelés 1,5 g).

A chitobiose-octaacetát szintelen, hosszú tűket képez, amelyek részben csillagszerű alakulatokká csoportosulnak, részben egyenletesen töltik be a mikroszkóp látóterét. A vegyület 305°-on olvad (korr.) és ugyanekkor elbomlik. Az olvadáspont eléggé nagy mértékben függ a hevítés módjától. A fenti adatot *Berl*-féle rézblokkban nyertük; a hajszálcso 15°-kal az olvadáspont alatt viendő be, a hőmérsékletet percenként 3°-kal célszerű emelni.

Ez az acetát jól oldódik hideg jégcetben, kloroformban, forró ethyl- és methylalkoholban. Sokkal kevésbé oldja forró acetont, míg éterben, petroléterben, vagy vízben jelentéktelen az oldékonyság. A *Fehling*-féle oldatot az acetylált chitobiose redukálja.

Az elemzés eredménye:

0,2164 g anyag adott 0,3945 g CO₂-t és 0,1171 g H₂O-t.
 0,3450 " " " 14,20 cm³ N-t (28°, 749 korr. 729 mm).
 C₂₈H₄₀O₁₇N₂. Számított: 49,68% C, 5,97% H, 4,14% N.
 Talált: 49,72 " " 6,09 " " 4,48 " "

Molekulasúly-meghatározás ebullioszkóposan, kloroformban (k = 3,91):

0,2662 g anyag 14,25 g kloroformban: $\Delta = 0,106^\circ$.

C₂₈H₄₀O₁₇N₂. Számított: M = 676.

Talált: M = 689.

Optikai forgatóképesség jégcetben. Az acetát nem mutarotál, jobbra forgat.

$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0,85) : (4 \times 0,3844) = + 55,3^\circ$.

Más készítmény az alábbi eredményt adta:

$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0,83) : (4 \times 0,3709) = + 55,9^\circ$.

Undecaacetyl-chitotriose.

A II. frakciót 3 napon át 60 cm³ pyridin és 60 cm³ acetanhydrid keverékével kezeltük és szűrés után még kétszer megismételtük az acetylálás műveletét. Az anyagnak nagyobb része ekkor is oldatlanul maradt, míg az egyesített, szűrt oldatokból néhány napi állásnál amorf termék vált ki, amely alkoholból átkristályosítva szép, fehér tűket képez (0,4 g). A jeges vízzel felhígított szűrletet többször egymásután kiráztuk kloroformmal és a kloroformos oldatból petroléterrel kicsaptuk az acetátot. Súlya borszeszből való átkristályosítás után 1,3 g volt.

Hasonló feldolgozásnál a III. és IV. frakciók összesen még 1,4 g kristályos terméket adtak.

Különböző kísérletekből 7,5 g ilyen készítmény állott rendelkezésre. Háromszoros átkristályosítás folyamán (vízmentes methanolból) 1,7 g-ra csökkent ez a mennyiség, viszont az anyag most már teljesen egységes volt és további tisztítási műveletek sem változtattak állandóin.

A chitotriose-undecaacetát 1–2 mm hosszú, hófehér, különálló tűket képez, amelyek egyenletesen töltik be a mikroszkóp látóterét. Olvadás- és bomláspontja 315^o-on van (korr., *Berl*-blokk, bevezetés 300^o-on, hőemelás percenként 6^o-kal). A vegyület jól oldódik forró jégecetben és pyridinben, nehezebben metil- és etilalkoholban. Benzol, éter, petroléter, kloroform alig veszi fel a tiszta terméket. Legcélszerűbb forró etil-, vagy metilalkoholból kristályosítani, bár oldhatósága messze elmarad a biose-származéké mögött. Mint amaz, a *Fehling*-féle oldatot redukálja. Az analízisnél a következő eredményeket kaptuk:

0,1474 g anyag adott 0,2694 g CO₂-t és 0,0812 g H₂O-t.
 0,3004 " " " 12,20 cm³ N-t (21^o, 748 korr. 734 mm).
 C₄₀H₅₇O₂₄N₃. Számított: 49,82% C, 5,96% H, 4,36% N.
 Talált: 49,85 " " 6,16 " " 4,55 " "

Molekulasúly-meghatározás forrpontemelkedéssel, jégecetben (k = 3,07):

0,2325 g anyag 9,82 g jégecetben: Δ = 0,078^o.
 0,2880 " " 9,60 " " Δ = 0,097^o.
 C₄₀H₅₇O₂₄N₃. Számított: M = 963.

Talált: M = 932, 949; középérték: 941.

Forgatóképesség jégecetben (mutarotáció nincs):

[α]_D²⁰ = + (100 × 0,28) : (4 × 0,2155) = + 33,0^o.

Az előbbtől függetlenül előállított második készítmény adatai:

[α]_D²⁰ = + (100 × 0,56) : (4 × 0,4248) = + 33,0^o.

Peracetylált cukrok molekulasúlyának meghatározása.

A jégecetes közegben mért forrpontemelkedés az 1. táblázat szerint alkalmas segédeszköz, teljesen acetylált cukrok molekulasúlyának megállapítására:

1. táblázat.

Acetát neve	Anyag súlya (g)	Jégecet súlya (g)	Δ	Molekulasúly	
				számított	talált
Pentaacetyl-glucose	0,2549	9,31	0,202 ⁰	390	416
Octaacetyl-cellobiose	0,5039	10,20	0,232 ⁰	678	654
Tetradecaacetyl-cellotetraose	0,4218	9,22	0,120 ⁰	1255	1170
Pentaacetyl-glucosamin	0,3632	10,08	0,281 ⁰	389	394
Octaacetyl-chitobiose	0,4177	9,82	0,201 ⁰	676	650
Undecaacetyl-chitotriose	0,2880	9,60	0,097 ⁰	963	949

2. táblázat.

Anyag	NaOH nor- malitása	Idő (órák)	cm ³ 0,1 n-jódoldat	Jódszám	
				számított	talált
N-acetyl- glucosamin	0,1	1	20	90,4	81,3
	0,1	2	20	"	93,1
	0,1	3	20	"	106,6
	0,1	3	40	"	105,3
	0,1	5	20	"	87,1
	0,1	6	40	"	94,7
	0,1	8	20	"	83,5
	0,1	12	40	"	90,9
	1,0	1	20	"	90,4
	2,0	1	20	"	90,7
Octaacetyl- chitobiose	0,1	0,3	40	29,6	36,1
	0,1	1	20	"	37,2
	0,1	3	20	"	44,5
	0,1	3	20	"	42,5
	1,0	1	20	"	31,0
	1,0	3	20	"	33,8
	1,0	1	20	"	36,3
	1,0	1	20	"	39,3

Ugyanazon készítmények más módszerekkel egybevágó eredményeket adtak. Pl. az octaacetyl-chitobiose molekuláját kloroformban 689-nek találtuk (l. fent), míg a peracetilált cellobiose, illetve cellotetraose esetében a kryoszkópos módszer eredményei a következők voltak:

0,2155 g octaacetyl-cellobiose 30,57 g bromoformban ($k=14,4$):
 $\Delta=0,148^{\circ}$.

$C_{28}H_{38}O_{19}$. Számított: $M=678$.

Talált: $M=686$.

0,3430 g tetradecaacetyl-cellotetraose 31,91 g bromoformban:
 $\Delta=0,125^{\circ}$.

$C_{52}H_{70}O_{35}$. Számított: $M=1255$.

Talált: $M=1238$.

A *jodometriás molekulásúly-meghatározás* megbízhatatlanságát a glucosamin-sorban az alábbi számok szemléltetik, amelyek világosan mutatják, hogy a jódfogyasztás a halogénfeleslegnek, az alkálikoncentrációnak, végül a kísérlet időtartamának függvénye (2. táblázat).

Untersuchungen über die Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure.

L. Zechmeister und G. Tóth.

Chitin wird von kalter, überkonzentrierter Salzsäure gelöst und bei Raumtemperatur abgebaut. Die anfängliche Linksdrehung der Polyose macht dabei einer Dextrorotation Platz. Bei richtiger Wahl der Versuchsdauer und Abstumpfen der Säure mit Silbercarbonat erhält man eine Lösung, die alle Abbau-stufen umfasst, vom Polysaccharid bis zur Monose. Eine Fraktionierung mit Hilfe von Wasser. Alkohol und Aether führte zur Isolierung von *N-acetyl-glucosamin* (Schmpt. 192°, $[\alpha]_D = +39^{\circ}$) und zu höheren Fraktionen. Durch mildes Acetylieren der letzteren in Pyridin mit Acetanhydrid wurden folgende krystallisierte Präparate erhalten: 1. *Octaacetyl-chitobiose* (identisch mit dem Präparat von *Bergmann, Zervas* und *Silberkweit*, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 64, 2436; 1931). Nadeln, Schmpt. 305° (korr.), $[\alpha]_D = +55^{\circ}$. 2. *Undecaacetyl-chitotriose* (neu). Nadeln, Schmpt. 315° (korr.), $[\alpha]_D = +33^{\circ}$.

Zur Bestimmung der Molekulargröße von peracetylierten Zuckern wird Ebullioskopie in Eisessig empfohlen. Diese Methode ist anwendbar z. Beisp. bei: Pentaacetyl-glucose, Octaacetyl-cellobiose, Tetradecaacetyl-cellotetraose, ferner bei: N-acetyl-glucosamin, Octaacetyl-chitobiose und Undecaacetyl-chitotriose. In der letzteren Reihe ist die Jodzahl stark von den Versuchsbedingungen abhängig.

Näheres vgl.: Ber. d. d. chem. Ges. 64, 2028 (1931) und 65, 161 (1932).

Kompenzációs készülékek használata a p_H -érték különösebb számítás nélkül való meghatározására.

Hatos Gézá-tól.

A p_H -érték elektromos úton való meghatározása azáltal történik, hogy a vizsgálandó folyadékba merülő elektród és egy ismert összehasonlító elektród közti potenciálkülönbséget megmérjük. A számszerű összefüggéseket ismerteknek feltételezve, itt csak arra kívánok emlékeztetni, hogy az eredmények kiszámításánál mindenkor az *u. n. Nernst-féle* számértékkel való osztás szerepel, mely számértéket θ -val jelöljük.¹

Bár az eredmények kiszámítása nagyon egyszerű, de sorozatos, tömeges vizsgálatoknál mégis több-kevesebb időbe kerül. Újabban,

¹ θ értéke, ha a potenciálkülönbséget millivoltokban fejezzük ki: $0,1983(273 + t)$, hol t a mérés hőfokát jelenti.

különösen gyakorlatibb irányú vizsgálatoknál a chinhydronelektrodát igen gyakran használják s erre vonatkozóan olyan készülékeket is szerkesztettek, melyek az eredményt minden számítás nélkül közvetlenül adják. Csakhogy az ilyen készülékeknél mindig egyforma összehasonlító elektród használatához vagyunk kötve, miért is netán szükségessé váló más mérőelem-kombináció esetén a közvetlen leolvasásra szerkesztett készüléket csak terjedelmesebb átszámítással tudjuk használni. Ezen kötöttség mellett az eféle jobb készülékek aránylag drágák is.

Az alábbiakban olyan fogást ismertetek, mely lehetővé teszi azt, hogy a millivoltok megállapítására szolgáló vagy közvetlen millivoltos leolvasású kompenzációs készülékekkel különösebb számítás, illetve osztás nélkül a p_H -értéket megkapjuk.

A legegyszerűbb kompenzációs készüléknek azt tekinthetjük, melynél 1000 vagy 1020 mm-es mérődrót van alkalmazva. Hogy a mérődrót osztályzatával az eredményt különösebb számítás nélkül megkaphassuk, mindenekelőtt állapotodjunk meg abban, hogy a vizsgálandó oldatot tartalmazó chinhydrónos félcellát valamely ismert $p_H = a$ értékű félcellával kötjük össze. Ezen esetben a keresett

$$p_H = a \pm \frac{E}{\vartheta},$$

hol E a félcellák elektródjai közti potenciálkülönbség, ϑ pedig a Nernst-féle számérték. Ha az a érték kisebb, mint a keresett p_H -érték, akkor az összehasonlító elektród a kombináció pozitív sarka, amikor is E/ϑ értéket az a értékhez adva kapjuk az eredményt; ellenkező esetben az összehasonlító elektród a kombináció negatív sarka, ekkor az E/ϑ értéket az a értékből le kell vonnunk.

A fenti képletet megtekintve, az egyszerű megoldás a kezünkben van. Ha a mérődróton a 10 cm-es szakaszok végein akkora potenciálkülönbséget létesíthetnénk, mint a mérés hőfokához tartozó ϑ érték, akkor a kompenzálásra igénybe vett minden 10 cm-es drótszakasz 1—1 p_H -értéknek, még ezenfelül minden 1 cm-es szakasz 0,1—0,1 p_H -értéknek s végül minden 1 mm-es szakasz 0,01—0,01 p_H -értéknek felelne meg. Ezt azonban nem tehetjük, ha 1018,3 millivoltos normálemmel dolgozunk, mert így a mérődrót végein mintegy félakkora potenciálkülönbség lenne, mint a normálem elektromótoros ereje. Ezért minden 10 cm-es drótszakaszon 2 ϑ értéknek megfelelő potenciálkülönbséget létesítünk, amit a következőképen érünk el. A normálem elektromótoros erejét 2 ϑ értékkel elosztjuk s a csúszókontaktust az így kapott hányadosra helyezve, a mellékáramkörbe iktatjuk a normálemet, ezután a főáramkörbe helyezett ellenállást úgy szabályozzuk, hogy a mellékáramkör árammentességét elérjük.

Ezen művelet elvégzése után a normálem helyére a mérőelem-kombinációt iktatjuk s a kompenzálást a csúszókontaktus beállításával elvégezzük. A leolvasott csúszkaállás kétszeresét véve, a végeredményt a fent írt képlet figyelembe vételével hamarosan megkapjuk.

A leírt eljárás rendkívül egyszerű; a mérődróton a kellő potenciálkülönbség beállítása nem kerül nagyobb fáradságba, mintha a készüléket közönségesen használva, a normálemnek megfelelő csúszkaállást keresnénk fel. Mindössze csak egy előtétellenállást kell még a főáram-

körben használunk, melyet a mérődrót ellenállásának hozzávetőleges ismeretével egy durvább és egy finomabb rádió-fűtőellenállásból könnyen összeállíthatunk. A különböző mérési hőfokokhoz tartozó hánydosokat az említett módon egyszersmindenkorra kiszámítva egy kis táblázatba foglaljuk.

Ugyancsak egyszerűbben juthatunk az eredményhez akkor is, ha a vizsgálandó folyadékkal chinhydronos félcellát állítunk össze s ezt telített káliumkloridos kalomelelektróddal kombináljuk. Ez esetben az eredményt a következő képlet segítségével számítjuk ki:

$$p_H = \frac{454,5 + E}{\vartheta}$$

Ezen képletben szereplő 454,5 számérték 15—25° között gyakorlati célra elég pontos; ez az érték közel állandó a használt elektrodok temperaturakoefficienseinek a hidrogénelektroddhoz viszonyított közelsége folytán.² Ha a kombináció negatív sarka a kalomelelektrod, akkor az elektrodok között megmért E millivolt potenciálkülönbséget negatív előjellel vesszük számításba, különben pedig pozitív előjellel. A kombináció negatív sarka mindaddig a kalomelelektrod, míg a vizsgálandó folyadék p_H -értéke 454,5/ ϑ értéknél (pl. 20°-on 454,5/58,2 = 7,81-nél) nem nagyobb, különben a sarkok megcserélődnek.

Az ilyen kombináció használatánál az elektromótoros erőnek millivoltokban való közvetlen mérése helyett a már ismertetett módon eljárva, kettővel való szorzással mindjárt az E/ϑ értéket nyerhetjük, mely értéket azután a különböző hőfokoknak megfelelően az ugyancsak egyszersmindenkorra kiszámított 454,5/ ϑ értékekből levonva vagy a két értéket összeadva (a számítás módját a sarkok helyzete szabja meg) a végeredményt megkapjuk.

Az ismertetett egyszerű gyakorlati fogás természetesen millivoltok leolvasására szolgáló kompenzációs készülékeknel is használható. Így pl. a *Franke*-féle kompenzációs készüléknél a normálemelmen nem a millivoltokra való beállítást végezzük el, hanem a csúszkákat a fő- és alosztályzaton az ismertetett módon számított hánydosnak megfelelően helyezzük el s a főáramkörben levő előtétellenállással mindjárt az $E/2\vartheta$ értékek nyerésére szabályozzuk be a készüléket. Sőt a mérendő kombinációknál a leolvasott $E/2\vartheta$ értékeknek kettővel való szorzását is elkerülhetjük, ha a készüléknek $E/2\vartheta$ értékekre való beállítása után a kompenzálásra szolgáló egész ellenállás-sorozat végein levő feszültséget ezen sorozat elé tett és megfelelően méretezett mellézkárlattal ellátott ellenállás beiktatásával a felére csökkentjük.

Ezzel a kis átalakítással a *Franke*-féle kompenzációs készüléket nemcsak mint millivoltmérőt, hanem esetenként mint a p_H -értéket egyszerűen csak összeadás vagy levonás alkalmazásával adó készüléket is használhatjuk, mely így egy egészen különleges szerkezetű eszközt pótol.

² *Hatos G.*, „Adatok a chinhydron-elektrod használatához.” Kísérletügyi Közlemények, 1927. évf., XXX. kötet, 4. füzet, 381. old. Továbbá *E. Mislowitz*, „Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten” (1928. kiadás) 221—223. old.

A leírt megmondolás nemcsak másféle kompenzációs készülékek-nél hasznosítható, hanem újabb készülékek szerkesztésénél is alkalmazásra találhat.

Über den praktischen Gebrauch der Kompensationsapparate zur Vermeidung der umständlichen Berechnungen bei den p_h -Bestimmungen.

Bei Bestimmung der p_h -Werte mit dem Chinhydronverfahren können wir statt der Ausrechnung oder der unmittelbaren Ablesung der Millivoltzahlen auf der Teilung sofort die Quotienten $E/2,9$ erhalten, wodurch man zur Berechnung der Ergebnisse nicht genötigt ist zu dividieren.

Bei einfachen Apparaten, wo ein Messdraht von 1000 oder 1020 mm Länge in Verwendung ist, bringen wir den Gleitkontakt auf diese Stelle, welche dem Quotienten: Elektromotorische Kraft des Normalelementes dividiert durch 2,9 entspricht, nach Einschalten des Normalelementes stellen wir den Vorschaltwiderstand des Hauptstromkreises so ein, bis der Nebenstromkreis stromlos wird. Die zur Kompensation der Messzelle in Anspruch genommene Drahtlänge gibt mit 2 multipliziert den Quotient $E/9$, da bei solcher Einstellung und Berechnung ein jeder Dezimeter 1 p_h -, ein jeder übrigbleibende Zentimeter 0,1 p_h - und ein jeder der restlichen Millimeter einem 0,01 p_h -Wert entspricht. Dadurch wird die Berechnung der Ergebnisse vereinfacht.

Gerade so können wir bei Anwendung solcher Kompensationsapparate verfahren, welche unmittelbar auf die Ablesung der Millivoltzahlen konstruiert sind. Z. B. der *Franke'sche* Kompensationsapparat auf diese Weise gebraucht ist fast auf unmittelbare Ablesung der p_h -Werte geeignet, besonders dann, wenn man nach der oben beschriebenen Einstellung in den Hauptstromkreis einen so grossen Widerstand (mit entsprechendem Nebenschlusse) vorschaltet, dass die Spannung zwischen den Enden des zur Kompensation dienenden Widerstandsatzes auf die Hälfte herabgedrückt wird.

Die beschriebene Art der Einstellung kann natürlich bei anderen Kompensationsapparaten auch in Anwendung gebracht werden.

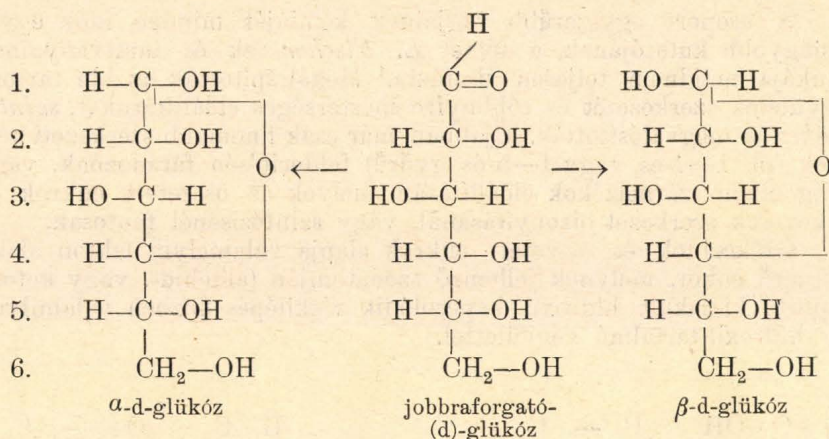
G. Hatos.

Glükózidok és összetett cukrok szintézise.

Csürös Zoltán-tól.

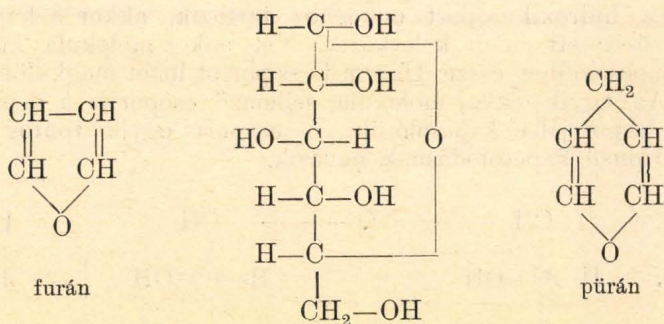
A cukrok és cukorszármazékok csoportja az egész szerves kémiának talán legnehezebb munkaterülete. Más csoportokba tartozó vegyületekkel ellentétben igen gyakran csak különleges körülmények közt tisztíthatók, kristályosíthatók. Ennek főleg az az oka, hogy sok, egészen közeleső vegyület közt csak egészen finom, szinte lehelletnyi különbség van. Egy molekulán belül több olyan csoportot találunk, melyeknek kémiai viselkedése kisebb-nagyobb mértékben eltérő. Aldehid, vagy ketoncsoporton kívül még egy, vagy két első és több másodrendű alkohols csoport van ugyanabban a vegyületben. A velük való munka egészen különleges készséget kíván. A csoport egyik ismert egyszerű tagja a szőlőcukor vagy glükóz. Két — jobbra- és balra-forgató — alakban ismeretes. Az ú. n. *aldehid-szerkezettel* feltüntethető alakból átmehet egy olyan alakba, amit *Tollens*¹ után *félacetal-formának* nevezünk s ami hasonlít az oxisavak belső anhidridjeihez, a laktonokhoz.

¹ *Tollens*: Ber. 16, 921 (1883); *E. Fischer és Zach*: Ber. 45, 456, 461 (1912); *Colley*: C. R. Acad. Sci. Paris 70, 403 (1870).



A félacetál-szerkezetű glükóznak két külön — α és β — alakja ismeretes. Forgató képességük különböző. Származékaik is egészen eltérő sajátosságúak.

Különbséget okozhat ugyanannál a cukornál a lakton-hid helyzete is. Ez lehet 14-es, vagy 1—5-ös. Az 1—4-est butilénoxid, vagy furanoid szerkezetnek nevezik. Az ilyen szerkezetű cukrok *furanózek*. Az 1—5-ös gyűrűt amidénoxid-, illetőleg a püránról, *püranoid* szerkezetnek nevezik; származékai *püranózek*. Fenti α - és β -glükóz 1—4-es, furanoid szerkezetű.



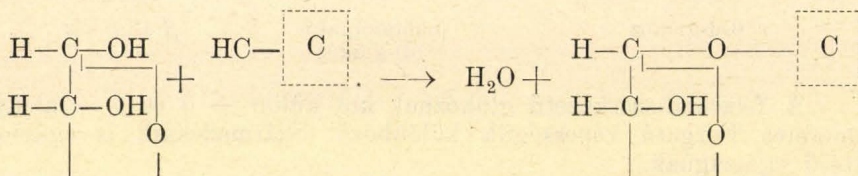
α -d-glükóz, 1—5-ös, püranoid szerkezet

Ugyanezeket az eltéréseket a cukor csoport többi tagjánál is megtaláljuk.

A cukor-kémiaának óriási jelentőséget ad az a körülmény, hogy a növényi és állati élet sok fontos jelensége cukrokhoz, vagy származékaikhoz van kötve. Energia forrásul szolgálnak, növényi építő anyagok (cellulóz) és szerepelnek tartalék táplálékként (pl. keményítő). Az állati szervezet szénhidrát-anyagcseréjének megbomlása a cukorbetegség (Diabetes.) Kísérője a vérben, illetőleg vizeletben megjelenő cukor. Szükséges tehát e fontos csoportnak a természetben előforduló tagjait és azok tulajdonságait tökéletesen megismerni, kémiai viselkedésüket, átalakulásukat tanulmányozni.

A csoport egyszerűbb tagjainak kémiáját minden idők egyik legnagyobb kutatójának, a német *E. Fischer*-nek és tanítványainak munkája majdnem teljesen tisztázta.¹ Megállapították az ide tartozó vegyületek szerkezetét és többnyire mesterséges előállításukat, *szintézisüket* is megvalósították. Újabban már csak finomabb szerkezeti kérdések (pl. 1—4-es, vagy 1—5-ös gyűrű) felderítésén fáradoznak, vagy pedig olyan származékok előállításán, melyek az összetett cukrok és glükozidok szerkezet-bizonyításánál, vagy szintéziséknél fontosak.

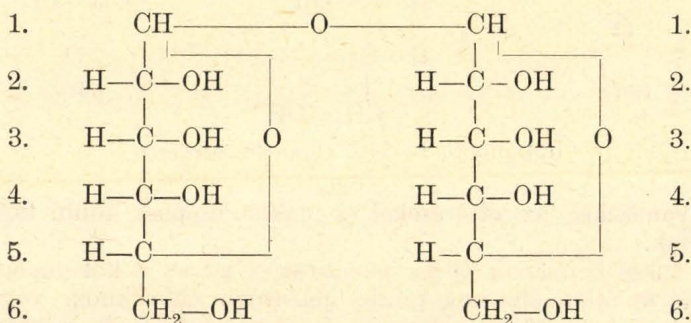
Glükozidok és összetett cukrok alapja valamelyik laktón alakú egyszerű cukor, melynek jellemző szénatomján (aldehid-, vagy keton-csoport) kialakult hidroxil kapcsolódik vízkilépés közben valamilyen más hidroxil-tartalmú vegyülettel.



Ha a cukorhoz kapcsolódó hidroxil alkoholos, vagy fenolos, *glükozid*-ot kapunk. Számos jelentős vegyületcsoport ilyen szerkezetű, pl. a mandulasav-nitril glükozidok, az anthociánok (a növényvilág kék, vörös és ibolya színű festékei), a digitális-, mustárolaj-glükozidok, a szaponinok, cserző anyagok stb.

Ha a hidroxil-csoport cukorhoz tartozik, akkor a kapcsolódás folyamán összetett cukor keletkezik. Két cukor-molekula különbözőképpen kapcsolódhat össze. Három főcsoportot lehet megkülönböztetni.

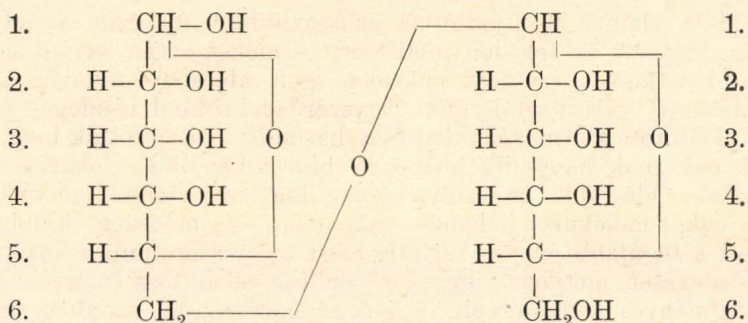
1. Az egyik cukor-molekula jellemző csoportja a másik cukor jellemző csoportjába kapcsolódik. A csoport egyik fontos tagjáról *trehalóz típusú* kapcsolódásnak nevezik.



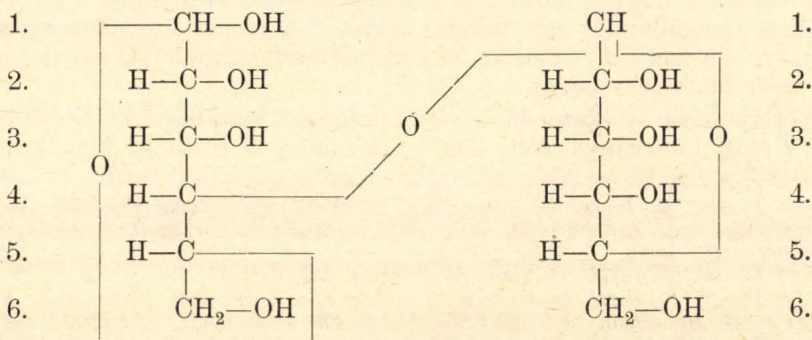
1—1-es kapcsolódás, *trehalóz*-típus.

2. Az egyik cukor jellemző csoportja a másik cukor 6-os szénatomján levő hidroxilba kapcsolódik.

¹ *E. Fischer*: Untersuchungen über Kohlenhydrate u. Fermente.

1—6-os kapcsolódás, *gentiobióz*-típus.

3. Az egyik cukor jellemző csoportja a másik cukor valamelyik közbülső (2-, 3-, 4-, vagy 5-ös), de a lakton-kötésben le nem foglalt szénatomján levő hidroxiljába kapcsolódik.

1—4-es kapcsolódás, *maltóz*-típus.

Az összetett cukor kettős (diszakharid), hármas (triszakharid), vagy általában soktagu (poliszakharid) aszerint, hogy hány egyszerű cukor molekulából épül fel. Kettős cukrok például a maltóz és cellobióz; a keményítő, illetőleg cellulóz közbenső építő kövei.

A glükózidok és összetett cukrok alkotórészeit összekapcsoló kötés sok hasonlóságot mutat. Mesterséges felépítésük is azonos módszerekkel vihető végbe.

Az ide tartozó vegyületek szerkezetével már *Emil Fischer* és tanítványai meglehetősen sokat foglalkoztak. Megállapították, hogy milyen egyszerű cukrok, illetőleg vegyületek kapcsolódnak össze az egyes glükózidokban és összetett cukrokkban. Sok esetben a kapcsolódás helyét is meg tudták állapítani, összetett cukrokkban főleg ott, ahol a két egyszerű cukor a trehalóz típus szerint van összekapcsolódva. Már sokkal nehezebb volt a dolog azokkal az összetett cukrokkal, ahol az egyik cukor a másikkal valamelyik közbenső vagy pedig 6-os hidroxiljába kapcsolódott. Az ilyen szerkezetek bizonyítására a St.-Andrews-i laboratóriumban *Irvine* és *Haworth* körül csoportosuló angol kutatók dolgoztak ki egy új módszert. Az összetett cukrok minden szabadon maradt hidroxilját methyl — (CH₃) — csoportokkal

kötötték le, eleinte metiljodid- és ezüstoxiddal,¹ újabban dimetilszulfát- és lúggal.² A teljesen metilezett terméket aztán savval hidrolizálva a keletkezett egyszerű cukrokat igen alacsony nyomáson való desztillálással választották szét. Egyszerű cukrokból részleges metilezéssel előállított származékokkal összehasonlítva állapították meg, hogy melyik cukornak hányadik közbenső hidroxilja nincs lekötve metilcsoporttal. Oda volt kapcsolva eredetileg az összetett cukorban a másik cukor-molekula jellemző csoportja. A módszer kidolgozása 1903-tól a legújabb évekig tartott, mert az összehasonlításához szükséges, részlegesen metilezett egyszerű cukrok előállítása nagyon nehéz és körülményes munka volt. Ennek elvégzése után azonban egy sor összetett cukor szerkezetét állapították meg: szakharóz (nádcukor),³ gentiobióz,⁴ cellobióz,⁵ maltóz,⁶ laktóz (tejcukor),⁷ melibióz⁸ és raffinóz-ét.⁹ Dolgoztak azonkívül több, magasabb tagu összetett cukor (dextrinek stb.) szerkezetének felderítésén is.

A nagy tekintélynek örvendő módszer ellen újabban azt a kifogást emelték, hogy a lakton-gyűrű metilezésnél eltolódhat s ezért a szerkezet-megállapítás nem mindig helyes.¹⁰ A kérdés még nincs egészen eldöntve s a metilező módszer eddigi szerkezet-megállapításaiban jogosan nem lehet kételkedni.

Egy másik szerkezet-bizonyítást dolgozott ki az amerikai *Hudson*.¹¹ *van t' Hoff* tanítványa volt, elméleti kémiával és fizikával foglalkozott.

¹ *Purdie és Irvine*: J. chem. Soc. Lond. **83**, 1021 (1903); **85**, 1049 (1904); *Irvine*: Biochem. Zeitschr. **22**, 360 (1909); *Purdie és Bridgett*: J. chem. Soc. Lond. **83**, 1067 (1903).

² *W. N. Haworth*: J. chem. Soc. Lond. **107**, 8 (1915).

³ *W. N. Haworth és J. Law*: J. chem. Soc. Lond. **109**, 1314 (1917); *J. C. Irvine és G. Robertson*: J. chem. Soc. Lond. **109**, 1305 (1917); Chem. Zbl. **1917 I**, 1075, 1076; *W. N. Haworth és W. H. Linnel*: J. chem. Soc. Lond. **123**, 294 (1923); Chem. Zbl. **1923 III**, 1002; *W. N. Haworth és E. L. Hirst*: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 1858; Chem. Zbl. **1926 II**, 2694; *J. C. Irvine, J. W. H. Oldham és A. F. Skinner*: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1279 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 287.

⁴ *W. N. Haworth és B. Wylam*: J. chem. Soc. Lond. **123**, 3120 (1923); Chem. Zbl. **1924 I**, 1508.

⁵ *W. N. Haworth, C. W. Long és J. H. G. Plant*: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2809; Chem. Zbl. **1928 I**, 799.

⁶ *J. C. Irvine és I. M. A. Black*: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 862; *C. I. A. Cooper, W. N. Haworth és S. Peat*: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 876; *J. C. Irvine és E. L. Hirst*: J. chem. Soc. Lond. **121**, 1214 (1922); *W. N. Haworth és S. Peat*: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 3094; *W. N. Haworth, C. W. Long és J. H. G. Plant*: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2809; Chem. Zbl. **1928 I**, 799.

⁷ *W. Charlton, W. N. Haworth és S. Peat*: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 89; Chem. Zbl. **1926 I**, 3025; *J. C. Irvine és I. M. A. Black*: J. Chem. Soc. Lond. **1926**, 862; Chem. Zbl. **1926 II**, 385; *W. N. Haworth és C. W. Long*: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 544; Chem. Zbl. **1927 I**, 2818.

⁸ *W. Charlton, W. N. Haworth és W. J. Hickinbottom*: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 1527; Chem. Zbl. **1927 II**, 2281; *W. N. Haworth, J. V. Loach és C. W. Long*: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 3146; Chem. Zbl. **1928 I**, 1390.

⁹ *W. Charlton, W. N. Haworth és W. J. Hickinbottom*: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 1527; Chem. Zbl. **1927 II**, 2281; *W. N. Haworth és J. Law*: J. Amer. chem. Soc. **109**, 1314 (1917); *J. C. Irvine és G. Robertson*: J. chem. Soc. Lond. **109**, 1305 (1917); Chem. Zbl. **1917 I**, 1075; *W. N. Haworth, E. L. Hirst és D. A. Ruell*: J. chem. Soc. Lond. **123**, 3125 (1923); Chem. Zbl. **1924 I**, 1509.

¹⁰ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. **52**, 1713 (1930).

¹¹ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. **31**, 66 (1909).

van t'Hoff optikai szuperpozíciós törvényét¹ alkalmazva, tökéletesen ismert cukrok és cukorszármazékok szerkezete és molekuláris forgatóképessége között fedezett fel bizonyos összefüggést. Ez az összefüggés aztán jó volt arra, hogy vegyületek még ismeretlen szerkezetét állapítsa meg a könnyen meghatározható forgatóképesség alapján. Ezt a tisztán elméleti módszert eleinte gyanakvással és hitetlenséggel fogadták. Elméleti megállapításait azonban hamarosan kísérleti bizonyítékok is követték. Az amygdalinról pl. már régen tudták, hogy benne maneulasavnitrilhez kapcsolódik egy összetett cukor, amelyik savas hidroliziskor két molekula glükózra esik szét. A két glükóz kapcsolódásának módja azonban ismeretlen volt. *Hudson*² a forgatóképesség alapján kimondta, hogy a két glükóz által felépített összetett cukor gentiobióz. Hamarosan három — angol, magyar és német — oldalról jött a kísérleti bizonyíték, amennyiben gentiobiózból kiindulva sikerült megoldani az amygdalin szintézisét.³ Ez és ehhez hasonló esetek nagyon megerősítették az elmélet tekintélyét. *Hudson* a következő összetett cukrok szerkezetét állapította meg: nádcukor,⁴ trehalóz,⁵ gentiobióz,⁶ cellobióz,⁷ maltóz,⁸ tejcukor,⁹ melibióz,¹⁰ raffinóz.¹¹

Az utóbbi hónapokban támadás érte a *Hudson*-elméletet az angol *Haworth*¹² és a német *Freudenberg*¹³ részéről. Számos olyan vegyületet sorolnak fel, melyeknek megfigyelt forgatási értéke nem egyezik a számítással. A dolog finom, még nem teljesen tisztázott szerkezeti kérdésekkel függ össze és nem tekinthető eldöntöttnek. Maga *Hudson* is említett ilyen kivételeket.¹⁴ Az elmélet eddig mindenestre igen nagy szolgálatokat tett és az esetek túlnyomó nagy részében kétségtelenül fennáll.

Az előbbiektől egészen független szerkezetbizonyítást dolgozott

¹ *van t Hoff*: Lagerung der atome im Raume, II. Aufl. 120 (1894); Bl. Soc. chim. France (2) 23, 298 (1875).

² *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 46, 483 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 2101.

³ *Cambell és Haworth*: J. chem. Soc. Lond. 125, 1337 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 847; *Zemplén Géza és Kunz Alfonz*: Ber. 57, 1357 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 2049; *R. Kuhn és H. Sobotka*: Ber. 57, 1767 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 2405.

⁴ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 52, 1716 (1930).

⁵ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 38, 1566 (1916); 51, 1710 (1930).

⁶ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 51, 1708 (1930).

⁷ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 51, 1712 (1930).

⁸ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 52, 1713 (1930).

⁹ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 51, 1712 (1930).

¹⁰ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 51, 1712 (1930).

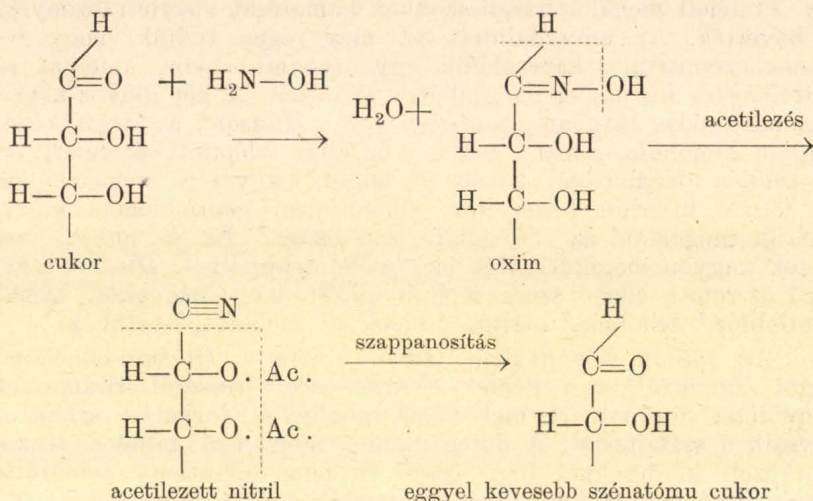
¹¹ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 52, 1718 (1930).

¹² *W. N. Haworth és E. L. Hirst*: J. chem. Soc. Lond. 1930, 2615; *W. N. Haworth, E. L. Hirst, H. R. L. Streight, H. A. Thomas és J. I. Webb*: J. chem. Soc. Lond. 1930, 2636; *W. N. Haworth, E. L. Hirst, M. M. T. Plant és R. J. W. Reynolds*: J. chem. Soc. Lond. 1930, 2644; *H. G. Bott, W. N. Haworth és E. L. Hirst*: J. chem. Soc. Lond. 1930, 2653; *W. N. Haworth, E. L. Hirst és J. A. B. Smith*: J. chem. Soc. Lond. 1930, 2659; l. még: *P. A. Levene*: J. of biol. chem. 26, 355 (1916); 48, 197 (1921).

¹³ *K. Freudenberg és W. Kuhn*: Ber. 64, 703 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 3452.

¹⁴ *C. S. Hudson*: J. Amer. chem. Soc. 31, 66 (1909); *Hudson és Yanowski*: J. Amer. chem. Soc. 38, 1566 (1916); 39, 1013 (1917).

ki a *Zemplén*-laboratórium.¹ A módszer szabad összetett cukrokból kiindulva hidroxilaminnal az oximot állítja elő. Az oxim acetilezéssel nitrillé alakul. Ez a nitril aztán — ugyancsak a *Zemplén*-laboratóriumban kidolgozott módszer² szerint — elszappanosítva az acetileken kívül ciánhidrogént is veszít és eggyel kisebb szénatómszámú cukorra alakul:



Ezt a szénatóm-lebontást meg is lehet ismételni. Ezáltal az összetett cukor egyik, eredetileg *hat* szénatómos tagja már csak *négy* szénatómos lesz. Ezen a származékon lehet azután eldönteni, hogy az eredeti összetett cukorban hányadik hidroxilon volt a kapcsolás. Ha a lebontott cukor csak egy molekula fenilhidrazinnal reagál, vagyis fenilhidrazont ad, akkor a kapcsolás az eredeti cukor 4-es hidroxiljén van. Ha ellenben két molekula fenilhidrazinnal reagálva oszazont adna, akkor a kapcsolás a 6-os hidroxilon lenne. A módszer a cellobióz,³ maltóz,⁴ laktóz⁵ és melibióz⁶ nevű kettős cukrok, továbbá a raffinóz⁷ nevű hármas cukor szerkezetét tisztázta; a metilezéssel kapcsolatban pedig a turanóz nevű kettős- és a melecitóz nevű hármas cukorét.⁸

A *Zemplén*-féle lebontást az amerikai *Levene* is felhasználta szerkezetbizonyításra. Ő csak egy szénatómot bont le. A keletkezett szabad cukrot savvá oxidálja, ez a sav laktont ad. A lakton 1—4-es vagy 1—5-ös lehet aszerint, hogy a kapcsolódás a kiindulási cukorban a 4-es vagy az 5-ös hidroxilon volt, a szabadon maradt hidroxil létesíti a laktont. A kétféle lakton hidrolízis-sebessége más. Ennek

¹ *Zemplén Géza*: Ber. 59, 1254 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 556.

² *Zemplén Géza*: Ber. 59, 1258 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 556.

³ *Zemplén Géza*: Ber. 59, 1254 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 556.

⁴ *Zemplén Géza*: Ber. 60, 1559 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 914.

⁵ *Zemplén Géza*: Ber. 59, 2402 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 67.

⁶ *Zemplén Géza*: Ber. 60, 923 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 2725.

⁷ *Zemplén Géza*: Ber. 60, 923 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 2725.

⁸ *Zemplén Géza és Braun Géza*: Ber. 59, 2230 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 2561.

mérésével határozható meg a szerkezet. *Levene* a cellobióz¹ és melibióz² szerkezetét állapította meg módszere segítségével. Cellobiózra ugyanazt a szerkezetet kapta, amit a metilezés, a *Hudson-* és *Zemplén-*módszer is talált. Melibiózra azonban 1—4-es kapcsolódást talált, holott a *Hudson-* és *Zemplén-*módszer egyértelműleg az 1—6-os kötés mellett szól, sőt ezt bizonyítja a melibióz *Helferich-féle* szintézise is.

A szerkezetbizonyításokkal egyidőben és az általuk nyújtott támogatások felhasználásával igyekeztek a cukorcsoport összetett tagjainak mesterséges felépítését is megvalósítani. A szintézisekre szolgáló módszerek kidolgozása is *Emil Fischer* és tanítványai nevéhez fűződik. Acetohalogén cukrokból indultak ki és a kapcsolást ezüstkarbonát-, illetőleg ezüstoxiddal érték el.³ Ezüstoxid mellett néha chinolint is használtak.⁴ Egy sereg egyszerűbb glükózidot és néhány, a természetben elő nem forduló összetett cukrot állítottak így elő.

Lényeges eltérést mutat a svájci-francia *Pictet* módszere. Megfelelő szabad kiindulási anyagokat csökkentett nyomáson hevít 150—170 C°-n cinkklorid vízelvonórendszer jelenlétében. Ez úton állított elő maltózt,⁵ laktózt⁶ és melibiózt.⁷

Ezeknél az alapjában véve brutális előállításoknál sokkal simább utat használt a nádcukor előállításához.⁸ Leírása szerint részlegesen acetilezett kiindulási termékekből, kloroformos oldatban, foszforpentoxid vízelvonószert hatására menne végbe a kapcsolódás. A szintézis azonban, sajnos, nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket. A módszer utánpróbálásánál ugyanis kiderült, hogy a leírás alapján nem lehet eredményt elérni.⁹ *Pictet* ugyan megígérte, hogy a módszert átjavítva újra közölni fogja, de ezzel mindmostanáig adós maradt. Ez természetesen teljesen lerontja a többi — általa kidolgozott — szintézis értékét és hitelét is.

¹ *P. A. Levene és M. L. Wolfson*: J. of biol. Chem. 77, 671; Chem. Zbl. 1928 II, 542.

² *P. A. Levene és O. Wintersteiner*: J. of biol. Chem. 75, 315 (1927); Chem. Zbl. 1928 II, 748.

³ *Michael*: Ber. 12, 2260 (1879); Amer. chem. Journ. 1, 306 (1879); 5, 171 (1883); 6, 336 (1884); *E. Fischer és Armstrong*: Ber. 34, 2885 (1901).

⁴ *E. Fischer és Mechel*: Ber. 49, 2813 (1816); *E. Fischer és M. Bergmann*: Ber. 50, 711 (1917).

⁵ *A. Pictet és H. Vogel*: C. r. Acad. Sci. Paris 184, 1512 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 915; Helvet. chim. Acta 10, 588 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 2447; C. r. Acad. Sci. Paris 184, 1512 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 915.

⁶ *A. Pictet és H. Vogel*: C. r. Acad. Sci. Paris 185, 332 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1686; C. r. Acad. Sci. Paris 184, 1512 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 915; Helv. chim. Acta 11, 209 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, Chem. 1391; Helv. chim. Acta 10, 588 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 2447; C. r. Acad. Sci. Paris 185, 332 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1687; C. r. Acad. Sci. Paris 184, 1512 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 915; Lait 8, 684 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 2002.

⁷ *A. Pictet és H. Vogel*: Helv. chim. Acta 9, 806 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 68.

⁸ *A. Pictet és H. Vogel*: C. r. Acad. Sci. Paris 186, 724 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 2247; Helv. chim. Acta 11, 209 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 1391; Ber. 62, 1418 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 721.

⁹ *J. C. Irvine, J. W. H. Oldham és A. F. Skinner*: J. Soc. chem. Ind. 47, 494 (1928); Chem. 1928 II, 542; *Zemplén Géza és Gerecs Árpád*: Ber. 62, 984 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 2525; *J. C. Irvine, J. W. H. Oldham és A. F. Skinner*: J. Amer. chem. Soc. 51, 1279 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 287.

Az *E. Fischer*-féle szintetizáló módszerek közül az ezüstoxidost tökéletesítette a német *Helperich*. Finom előállítási körülmények betartásával nagyon hatékony ú. n. „aktív“ ezüstoxidot¹ állított elő. Ezzel kapcsolja az acetohalogén cukrokat kloroformban, néha chinolin jelenlétében, sőt újabban ezüstkarbonáttal is, mellette azonban vízelvonó-szerűl vízmentes klórkalciumpot, katalizátorul pedig jódot alkalmaz. Összetett cukrokat úgy épít fel, hogy acetobrom-származékokat kapcsol olyan glükózba, melynek csak a 6-os szénatómon levő hidroxilja szabad.² Egész sor kettős, hármas és négyes cukrot állított elő: gentiobióz-,³ melibióz-,⁴ galaktozido-glükóz-,⁵ cellobiozido-glükóz-,⁶ laktozido-glükóz-,⁷ gentiobiozido-glükóz-⁸ és cellobiozido-gentiobiózt.⁸

Fenti glükozid és összetett cukor szintézisekre szolgáló módszerek túlnyomó részt mind β -formákhoz vezettek. Kivétel a *Pictet*-féle melibióz szintézis. Itt α a kapcsolás, de az egész módszer nagyon brutális. Különben is a nádcukor szintézis megcáfolása után a *Pictet*-féle szintézisek hitelüket veszítették. Érvényes kivétel a *Helperich*-féle melibióz szintézis. Ez volt az egyedüli, közvetlenül előállított α -kapcsolású összetett cukor. Az α -kapcsolás itt acetobrom-cukorból kiindulva aktív ezüstoxiddal végzett reakcióban chinolin hatására keletkezett.

α kapcsolású glükozidokat a legújabb időkig alig ismertek. Pár kivételes esetben chinolin jelenlétében lehetett hozzájuk jutni. Az α -fenol-⁹ és α -menthol-glükozid¹⁰ voltak ismeretesek. A módszer azonban elég nehézkes volt.

α -glükozidok közvetett előállítására *Pacsu Jenő* dolgozott ki egy új módszert. β -származékokból indul ki, ezek stanniklorid hatására átfordulnak α -származékokká.¹¹ Ilyen átfordulásra megelőzőleg csak egy kivételes eset volt ismeretes, melyben foszfor-pentabromid végezte az átfordítást.⁴ A stannikloridos módszernél sokkal jobb volt az, melyet ugyancsak *Pacsu* dolgozott ki és amelyik titáنتetraklorid felhasználásán alapszik. A *Zemplén*-laboratoriumban annakidején sorozatos kísérletek folytak titáنتetrakloriddal s az ezek által nyújtott támpontok alapján hívta fel *Zemplén* professzor úr *Pacsu* figyelmét arra, hogy ez a szer minden valószínűség szerint a stannikloridot

¹ *B. Helperich és W. Klein*: Liebigs Ann. 450, 225 (1926).

² *B. Helperich, H. Bredereck és A. Schneidmüller*: Liebigs Ann. 458, 111 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 2541.

³ *B. Helperich és W. Klein*: Liebigs Ann. 430, 219 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 1149.

⁴ *B. Helperich és H. Bredereck*: Liebigs Ann. 465, 166 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 1549.

⁵ *B. Helperich és H. Rauch*: Ber. 59, 2655 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 1290; *B. Helperich és W. Schäfer*: Liebigs Ann. 450, 229 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 1150.

⁶ *B. Helperich és W. Schäfer*: Liebigs Ann. 450, 229 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 1150; *B. Helperich és H. Bredereck*: Liebigs Ann. 465, 166 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 1550.

⁷ *B. Helperich és H. Bredereck*: Liebigs Ann. 465, 166 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 1550.

⁸ *B. Fischer és Mechel*: Ber. 49, 2813 (1913).

⁹ *E. Fischer és M. Bergmann*: Ber. 50, 711 (1914).

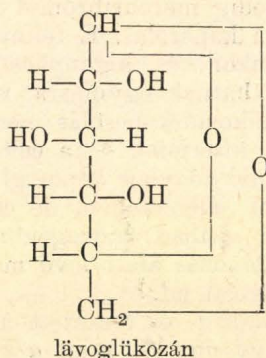
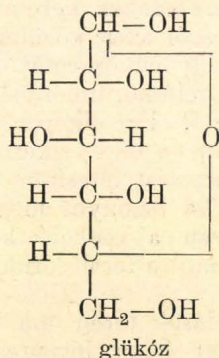
¹⁰ *Pacsu Jenő*: Ber. 61, 137 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 1391.

¹¹ *B. Helperich és A. Schneidmüller*: Ber. 60, 2002 (1927).

lényegesen felül fogja múlni. Ez a remény aztán be is vált, amennyiben *Pacsu* kísérletei¹ azt mutatták, hogy különböző típusú β -glükózidok igen jól átfordíthatók és a keletkezett α -származékok jó termeléssel és szép kristályos állapotban kaphatók meg.

Ez volt a helyzet a cukor kapcsolások terén, mikor a *Zemplén* laboratórium egy új és az eddigiektől lényegesen eltérő olyan módszert dolgozott ki, mely nemcsak hogy alkalmas volt mindazon kapcsolások létesítésére, amiket a megelőző módszerekkel lehetett megvalósítani, hanem segítségével α -származékok közvetlen előállítása is lehetséges. A módszer acetabróm-cukrokat kapcsol vízmentes benzolban higanyacetáttal. A kapcsolat létrejöttének körülményeit különböző első- és másodrendű alkoholokkal kipróbálva az az érdekes tény derült ki, hogy kapcsolat csak akkor van, ha az acetabróm cukorból kis, 3% felesleg van és hogy egyedül az alkalmazott alkohol mennyiségétől függ, hogy α -, vagy β -származék keletkezik-e. Kis alkohol feleslegek mellett jó termeléssel szép α -származékokat lehet kapni, nagyobb feleslegek mellett pedig β -származékok keletkeznek. A módszer segítségével nemcsak alkoholokkal, hanem fenollal, ciklohexanollal is lehet cukrot kapcsolni.² Glükózidokon kívül összetett cukrokat is lehetett szintetizálni, még pedig nemcsak β -, hanem α -kapcsolódásúakat is.

Összetett cukrok szintézisére kiindulási anyag volt egy a 6-os hidroxilján szabad glükóz-származék, melynek előállítása a *Helferich*-féle termékétől egészen független úton történt.³ Lävoglükózánból lehetett előállítani. Ez olyan glükóz, melyben a rendes 1—5-ös híd mellett még egy híd van, amelyik vízkilépéssel jön létre az 1-es és 6-os hidroxilok között. A lävoglükózán acetátját kevés alkohol tartalmú kloroformban titántetrakloriddal melegítve az 1-6-os gyűrű felhasad, a 6-os szén-

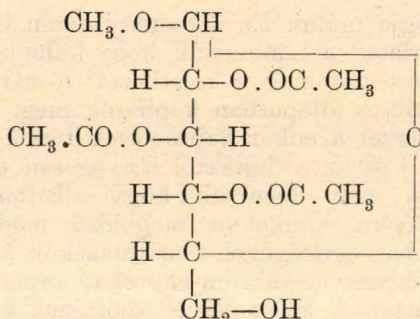


atómon szabad hidroxil alakul ki, míg az egyes szénre egy klór atom kerül. Ezt a klóratómot ki lehet cserélni metilcsoporttal, mikor is a következő vegyület keletkezik:

¹ *Pacsu Jenő*: Ber. 61, 1137 (1928); 61, 1508 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 872; J. Amer. chem. Soc. 52, 2568, 2571 (1930).

² *Zemplén Géza*: Ber. 62, 990 (1929) *Zemplén Géza és Szomolyai Nagy Zoltán*: Ber. 63, 368 (1930); *Zemplén Géza és Gerecs Árpád*: Ber. 63, 2720 (1930).

³ *Zemplén Géza és Csűrös Zoltán*: Ber. 62, 993 (1929).

2, 3, 4-triacetil- β -metil-d-glükózid

Ennek a glükóz származéknak 6-os helyzetű üres hidroxiljába lehetett higanyacetát segítségével acetobróm cukrokat bekapcsolni. Ezúton sikerült a gentiobióz,¹ 1- β -metil-gentiobióz, 1- β -metil-6- α -glükózido-glükóz² diszacharidok, az 1- β -metil α - és β -cellobiozido-6-glükóz nevű triszacharid³ és az 1- β -metil-6'- β -cellobiozido-gentiobióz⁴ nevű tetraszacharid szintézise.

A higanyacetátos módszerrel egyidőben a laboratórium kidolgozott egy másik glükózid előállítás-módszert is, melynek legfeltűnőbb sajátysága, hogy nem acetohalogén-cukorból, hanem magából a cukor acetátból indul ki és hogy — cellobióz-acetátból kiindulva — *csak α -kapcsolást létesít, β -t nem*. A kapcsolat vízmentes ferriklorid hatására megy végbe.⁵

A ferrikloridos módszer kidolgozásával kapcsolatban felmerült az a gondolat, hogy a higanyacetátos eljárás is hasonló lehet ehhez. Megvan a lehetőség arra, hogy acetobróm-cukorból acetát, a higanyacetátból pedig mercuribromid keletkezzék s ezeken keresztül mehesen végbe a kapcsolat. E feltevés mellett szól az a körülmény, hogy acetobrómcukor- és higanyacetátból mindig cukoracetát keletkezik, ha egyedül hatnak egymásra, vagy a reakció-körülmények olyanok, hogy a glükózid-kapcsolás nem létesíthető. Ez elképzelés alapján megindított kísérletek — a cellobióz sorban — teljes sikerre vezettek. Higanybromid tényleg képes glükózid kapcsolást létesíteni az acetátból, alkohol jelenlétében, de csak akkor, ha bizonyos meghatározott mennyiségű szabad hidrogénbromid is van a reakció keverékben. A még kidolgozás alatt levő módszer hasonlít a ferrikloridoshoz, csak α -származékokat ad.

A glükózid- és összetett-cukor-kapcsolások terén ma tehát az a helyzet, hogy úgy β -, mint α -származékokat lehet létesíteni első- és másodrendű alkoholokkal, illetőleg 6-os cukor hidroxilokkal. Egyelőre még nem lehet kapcsolni harmadrendű alkoholokat és az egyes szén-

¹ Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 64, 1545 (1931).

² Zemplén Géza és Bruckner Zoltán: Ber. 64, 1852 (1931).

³ Zemplén Géza, Bruckner Zoltán és Gerecs Árpád: Ber. 64, 744 (1931); Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 64, 1545 (1931).

⁴ Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 64, 2458 (1931).

⁵ Zemplén Géza: Ber. 62, 985 (1929); Zemplén Géza és Csűrös Zoltán: Ber. 64, 993 (1931).

atómon levő hidroxilokat. Közbenső szénatómon (2, 3, 4) levő hidroxilokban már ismeretes néhány kapcsolás. Ilyen például a teljesen metilezett cellobióz szintézise a higanyacetátos módszerrel.¹ A szintézis szépséghibája, hogy olyan cellobióz származékhoz vezet, melyből semmilyen ismert módon nem lehet a szabad cukorhoz eljutni.

A szabad cellobióz metil-glükozidjának, illetőleg a teljesen acetilezett származéknak szintézisét adta tudtul nemrég *Helferich*.² Leírása szerint azonban oly elenyészően csekély mennyiséget kapott, hogy csak mikroszkóp alatt tudta egynéhány sajátosságát megvizsgálni. Eddigi, kétségtelen értékű szintéziseivel ellentétben ez utóbbi, mostani alakjában, nem sok hitelt érdemel.

A higanyacetátos módszer, mely a teljesen metilezett cellobióz esetében tudott közbenső (4-es) hidroxilba kapcsolást létesíteni, felhasználhatónak látszott közbenső szénatómon kapcsolt szabad (nem metilezett) összetett cukrok előállítására is. Acetobrómglikóz- és lävoglükózánból nem lehetett felhasználható terméket kapni. Különböző kiindulási anyagokkal végzett hosszas próbálkozás után végre 1—6-dibrómglikóz acetátból és 1-metil-6-Br-glükózból nagyon szép kristályos diszacharid-származékhoz lehetett jutni. Olyan kettős cukor volt, melynek jellemző csoportja metillel volt lekötvve, 6-os és 12-es hidroxilja helyén pedig bróm ült. Valószínű volt, hogy a termék cellobióz-származék. A két brómnak jóddal való kicserélésével kapott dijódszármazék olvadáspontja és forgatóképessége is erre mutatott. Sajnos azonban a cellobiózból előállított dijóds-metil-bioziddal³ való keverék olvadáspontja erős csökkenést mutatott. A termék tehát nem cellobióznak, hanem valamilyen más kapcsolású bioznak a származéka. A kapcsolódás helye egyelőre még ismeretlen.

A higanyacetátos, ferrikloridos és higanybromidos módszerek az eddigieknél sokkal mélyebb betekintést nyújtanak a cukorkapcsolások menetébe. Van rá remény, hogy ez utakon tovább haladva, teljesen tisztázni lehet majd az itt lejátszódó folyamatokat. Minden kérdés még akkor sem lesz megoldva. A természetben ugyanis ezek a folyamatok vizes közegben játszódnak le s pontos kiismerésük szükséges ahhoz, hogy kellőleg értékelni s szükség esetén befolyásolni tudjuk azokat a fontos élettani jelenségeket, melyeknek ezek az átalakulások kísérői vagy előidézői.

¹ Zemplén Géza: Ber. 63, 1820 (1930).

² B. Helferich és H. Brederick: Ber. 64, 2411 (1931).

³ B. Helferich, E. Bohn és S. Winkler: Ber. 63, 997 (1930).

Neutrális sóhatás a hangyasav és jód reakciójánál.¹

Urmánczy Antal-tól.

1. Bevezetés.

A hangyasav és jód reakciójának kémiai kinetikájával *Berkovits I.* foglalkozott először.² A reakció mehanizmusát derítette fel, vizsgálta káliumjodid és jódhidrogén hatását a reakció sebességére 25 C°-on.

D. L. Hammick és munkatársa³ 61,5 C° hőmérsékleten végeztek néhány reakciósebességi mérést káliumjodid és sósav tartalmú közegben. Más kutatók⁴ a nátriumformiát és jód reakciójának sebességét mérték neutrális sók oldataiban.

Utóbbi szerzők munkája a neutrális sók zavaró, lassító, vagy gyorsító hatásának megállapítására szorítkozik. E hatások számszerű követése azonban nem állt módjukban, mert nem ismerték a reakció elegyben fellépő jódgyensúlyokat, melyek a reakció szempontjából aktív jód koncentrációjának kiszámításánál figyelmen kívül nem hagyhatók. A kémiai reakciók sebessége a hatóanyagok koncentrációjával lévén arányos, az utóbbi pontos ismerete nélkül a neutrális sók okozta zavaró, lassító, vagy gyorsító hatás vizsgálata nem vezethet kielégítő eredményhez.

Jelen dolgozatom előtanulmányaként *Kiss Árpád* professzor úr javaslatára mértem a jód oldhatóságát különböző töménységű vizes sóoldatokban. Az oldhatósági adatok birtokában lehetségessé vált a kérdéses sóoldatokban fellépő jódgyensúlyok felderítése.⁵ A neutrális sóknak a jódgyensúlyokra gyakorolt hatását ismerve, kiszámítható az egyes jód módosulatok koncentrációja s így a hangyasav és jód reakciójánál fellépő neutrális sóhatás behatőbb kutatása is keresztülvihető.

Berkovits megállapítása szerint vizes oldatban a jód a hangyasav disszociációs termékével, a formiát ionnal reagál. *J. N. Brönsted*⁶ elmélete értelmében egy neutrális molekula és egy ion között végbemenő, tehát nulla típusú reakciónál neutrális sóhatás vagy egyáltalában nem, vagy csak igen kis mértékben mutatkozik. Ezzel szemben a már említett szerzők határozott mértékű neutrális sóhatást észleltek.

A kérdés tisztázása céljából vizsgáltam a reakció sebességét tiszta vizes közegben és neutrális sók nagyobb koncentrációjú vizes oldataiban.

¹ Készült a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. számú Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: Dr. Kiss Árpád egyet. nyilv. r. tanár. Előadatott a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Barátai Egyesülete Természettudományi Szakosztályának 1931. évi november hó 11-iki ülésén.

² Berkovits I. Bölcsészdoktori Értekezés Szeged 1926.

³ D. L. Hammick und M. Zwegintzov: Journ. Chem. Soc. London (1926) 1105.

⁴ N. R. Dhar: Z. anorg. u. allgem. Chem. 144 (1925) 292; M. Bobtelsky u. D. Kaplan: Z. anorg. u. allgem. Chem. 182 (1929) 382.

⁵ Az utóbbi statikai vizsgálatok egy része nyomtatásban meg is jelent: Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XXXVII. évf. 1931. 164. Az újabb kísérletek anyagát is felölölő dolgozat rövidesen megjelenik a Z. anorg. u. allg. Chem.-ben.

2. Kísérleti berendezés és eljárás mód.

Kísérleteimhez ugyanoly berendezést használtam, mint Berkovits.⁷ Valamennyi mérés 25 C°-on, sötétben végeztem. Az állandó hőmérséklet biztosítására *Ostwald*-féle toluolos termoregulátorral ellátott 40 liter ürtartalmú vízfürdőt alkalmaztam, melynek hőfokingadozása 0,03 C° volt. A hőmérsékletet 0,1 C° beosztású normálhőmérővel ellenőriztem.

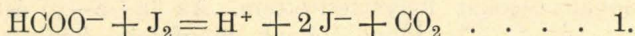
A termosztátban előmelegített hangyasav és jód oldatot a reakciós edénybe összeöntve, ez időpontot vettem 0 percné; az edény kivezető csővén keresztül való befúvás által kevertem össze az elegyet, majd az edényt jól elzárva, az első perc elteltével vettem az első próbát. A próbákat 20 cm³ század normál káliumjodidoldatot tartalmazó, csiszolt dugós mérőedényben fogtam fel súlyra mértem, majd 0,005 normál tioszulfátoldattal titráltam. A próbamennyiséget a sűrűség figyelembevételével térfogatra számítottam át. Az egyes próbavételek előtt a reakciós edénynek a termosztáton kívül levő kivezető csővéből a reakcióelegyet lebocsátottam, hogy annak eltérő hőmérséklete hibát ne okozzon.

A kísérleteimnél alkalmazott vegyszerek tisztaságáról kémiai analízis útján minden esetben meggyőződtem. Az egyszer desztillált vizet kénsavas-permanganátos közegből ismét átdestilláltam.

Az elegybe vitt hangyasav mennyiségét az összeelegyítés előtt baritvízzel titrálva határoztam meg. A minden esetben főlegben alkalmazott hangyasavnak a reakció folyamán beálló koncentrációváltozását közvetve, a jód koncentrációjának változásából kaptam. A jód kezdeti koncentrációját nem határozhattam meg az elegyítés előtt, mert az összeöntés és a befúvással történő keverés folyamán el nem hanyagolható veszteség áll be. A 0 időpontnak megfelelő jód-koncentrációt grafikus extrapolálással kaptam meg. E módszer, tekintve a reakció lassú lefolyását s azt, hogy az első percné megfelelő jód-koncentrációt már ismertem, számbavehető hibát nem okozhatott.

3. A reakció mehanizmusa és a számításmód.

Berkovits szerint a jód és a formiát ion a



egyenlet szerint hatnak egymásra. A reakció bimolekulás típus szerint számítva ad állandót. A reakció sebességét tehát a

$$dx/dt = k \cdot (a - x) \cdot z$$

formula fejezi ki, hol a a jód kezdeti koncentrációját, z a mindenkor formiát ion koncentrációt, x a t percig átalakult anyag mennyiségét jelenti mólos koncentrációban, k a reakciósebesség állandója.

⁶ J. N. Brönsted: Z. phys. Chem. 102 (1922) 169; 115 (1925) 337; Kiss Á. Magy. Chem. Foly. XXXV. Évf. 1929. 139, XXXVII. Évf. 1931. 17.

⁷ A készülék rajza és részletes leírása Berkovits I. idézett dolgozatában, valamint Hatz E. dolgozatában: Magy. Chem. Foly. XXXIV. Évf. 1928. 141, 154, 177 található.

A formiát ion koncentrációjának kiszámítása a

$$K_1 = (\text{CHCOO}^-) \cdot (\text{CH}^+) / (\text{CHCOOH}) = z \cdot (z+x) / (b-x-z) \quad . \quad . \quad 3.$$

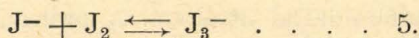
egyenlet alapján végezhető, hol K_1 a hangyasav disszociációs egyensúlyi állandója, melynek értéke 25 C° hőmérsékleten 0,000214⁸, b a hangyasav kezdeti koncentrációja.

Figyelembe véve, hogy a reakció folyamán is termelődik x mol hidrogén ion, a formiát ion koncentráció a 3. egyenletből levezethető

$$z = \frac{1}{2} \cdot [\sqrt{(K_1 + x)^2 + 4 K_1 (b-x)} - (K_1 + x)] \quad . \quad . \quad 4.$$

képlettel adható meg.

A 2. egyenlet alapján számított sebességi állandó értéke a reakció folyamán csökken. Ezért Berkovits korrekcióba veszi a szabad jó d koncentrációjának a:



egyensúly folytán létrejövő változását s a

$$k = dx/dt \cdot 1/(a-x-y) \cdot z \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

egyenlettel számol, hol y a trijódion koncentrációját jelenti, mely a

$$K_2 = \text{C}_{\text{J}^-} \cdot \text{C}_{\text{J}_2} / \text{C}_{\text{J}_3} = (2x-y)(a-x-y)/y \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

formulából levezethető:

$$y = \frac{1}{2} \cdot (K_2 + a + x) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot (K_2 + a + x)^2 - 2x(a-x)} \quad . \quad . \quad 8.$$

egyenlet szerint számítható ki, ahol K_2 a trijódion hő okozta disszociációjának egyensúlyi állandóját jelenti; értéke tiszta vizes közeg esetén 25 C° hőmérsékleten 0,00138. Úgy ez, mint a tömény sóoldatokban érvényes K_2 értékek az előkísérletek során határozottak meg.

A 6. egyenlettel számított k értékek egy reakción belül szabályszerű ingadozást nem mutatnak. Berkovits kísérletei igazolják a reakció mechanizmusára vonatkozó feltevéseit. Alább részletezendő ellenőrző kísérleteim is megerősítik azt.

A sebességi állandókat a 6. egyenlet szerint számítottam ki. A számítás egyszerűsítése végett a differenciál hányados helyett differenciahányadost alkalmazva, azaz a dt helyére a $t_2 - t_0$, $t_3 - t_1$, $t_4 - t_2$ stb. időkülönbségeket, a dx helyére ez időközökben létrejött koncentrációváltozásokat helyettesítettem. Az $(a-z-y)$ és z helyére a t_2 és t_0 , t_3 és t_1 stb. időpontoknak megfelelő értékek számtani középértékét tettem.

4. A reakció mechanizmusának kísérleti ellenőrzése.

Berkovits adatainak ellenőrzése céljából kísérleteket végeztem sómentes közegben, a hatóanyagok különböző kezdeti koncentrációja mellett. E kísérletek adatait az 1—5. számú táblázatokban tüntettem fel. (A táblázatokban a neutrális sók koncentrációja „gramm-egyenérték pro liter,” a reakcióelegy többi komponensének koncentrációja „gramm-mól pro liter” egységben van kifejezve.)

⁸ Landolt-Börnstein Tab.

Amint a táblázat adataiból látható, a k értéke a reakciókomponensek kezdeti koncentrációjától független. E kérdés tisztázását szükségessé tette az a körülmény is, hogy a jódot további kísérleteimnél sem alkalmazhattam azonos koncentrációban.

A trijódion képződés korrekcióba vételének szükségességét, ill. a trijódionnak a reakció szempontjából inaktív voltát igazolja az 1. sz. táblázat, melynek a trijodegyensúly elhanyagolásával a 2. sz. egyenleté szerint számított k' értékei szabályosan csökkennek.

A k sebességi állandók jól egyező középértékei a feltételezett reakciómechanizmus helyessége mellett szólnak.

1. sz. táblázat.

Közeg: víz.		a = 0,000445 mol.		b = 0,2483 mol.	
t	x	y	z	k	k'
0	0,000000	0,000000	0,00718		
5	31	14	717	1,92	1,86
12	66	26	716	1,90	1,77
21	107	39	715	1,95	1,74
34	157	46	713	1,92	1,65
47	196	49	710	1,88	1,53
62	233	48	708	1,90	1,48
82	273	45	705		

k. é.: 1,91

2. sz. táblázat.

Közeg: víz.		a = 0,000375 mol.		b = 0,2483 mol.	
t	x	y	z	k	
0	0,000000	0,000000	0,00718		
5	29	11	718	1,89	
12	55	19	717	1,73	
20	84	27	716	1,95	
30	120	33	715	2,13	
46	168	36	713	1,87	
70	213	35	710	1,87	
95	253	31	707		

k. é.: 1,91

3. sz. táblázat.

Közeg: víz.		a = 0,000980 mol.		b = 0,2483 mol.	
t	x	y	z	k	
0	0,000000	0,000000	0,00718		
5	66	50	716	2,01	
12	148	101	714	2,01	
21	235	140	711	1,89	
31	307	163	707	1,84	
43	382	176	703	1,91	
58	461	179	698	1,87	
73	520	175	692		

k. é.: 1,92

4. sz. táblázat.

Közeg: víz.		a = 0,001009 mol.		b = 0,0546 mol.	
t	x	y	z	k	
0	0,000000	0,000000	0,00331		
5	33	26	330	1,96	
12	73	56	328	1,91	
21	120	87	325	1,88	
34	180	120	322	1,88	
46	229	142	320	1,90	
62	287	163	317	1,86	
82	348	178	314		

k. é.: 1,90

5. sz. táblázat.

Közeg: víz.		a = 0,001019 mol.	b = 0,0556 mol.	
t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00334	
5	23	29	333	1,81
16	90	69	330	2,01
24	129	94	328	1,86
39	198	130	323	2,00
50	248	153	321	1,91
68	307	171	318	1,90
85	359	181	315	

k. é.: 1,91

5. A kinetikai sóhatás és közeghatás.

a) Általános megjegyzések.

Brönsted a k állandót három tényezőre bontja:⁹

$$k = k_r \cdot k_m \cdot F \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

hol k_r a reakcióra jellemző, a közegtől független állandó, k_m a közegre jellemző, a reakciótól független állandó, F a kinetikai aktivitási tényező. A kémiai reakcióknál általában k értékét a közeghatás, kinetikai sóhatás (elsődleges és másodlagos) és a katalizis jelenségei befolyásolják. Az elsődleges sóhatást az F tényezővel vesszük számításba. Nulla típusú reakcióknál e hatás elhanyagolhatóan kicsiny, F értéke közelítően az egységgel egyenlő. Ily esetben tehát a

$$k = k_r \cdot k_m \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

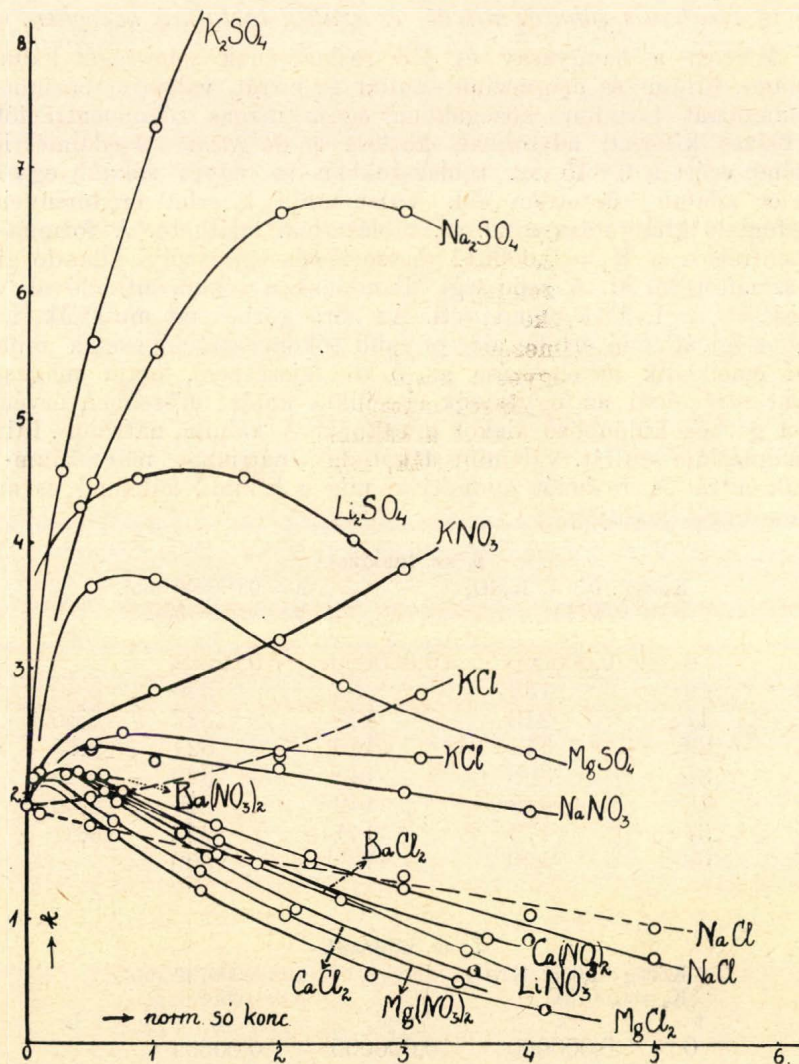
összefüggés érvényes. A másodlagos sóhatást a neutrális sók kémiai egyensúlyok eltolása révén fejtik ki. Ha e hatást a hatóanyagok koncentrációjának kiszámításánál figyelembe vesszük, akkor a sebességi állandó értékét ez nem befolyásolja.

A 10. egyenlet által kifejezett összefüggés kísérleti igazolása ma még nem vihető keresztül, k_r és k_m értékét különválasztani nem

⁹ J. N. Brönsted: Z. physik. Chem. 115 (1925) 362; Kiss Á. Magy. Chem. Foly. XXXVII. (1931) 17.

tudjuk. Így nem állapítható meg az sem, hogy adott esetben közeghatással, vagy katalizissal van e dolgunk. Ha k_m értékét tiszta vizes közeg esetén egységnyinek vesszük, akkor ily esetben

$$k = k_r$$



1. ábra.

Ily módon lehetséges volna a különböző közegekre vonatkozó k értékekből k_m értékét a

$$k_m = k/k_r$$

összefüggés alapján kiszámítani. Két nulla típusú reakciónál az azonos közegre vonatkozó k_m értékeknek egyezniük kell. Ellen esetben a

Brönsted-féle elmélet szerint a katalízis jelenségével volna dolgunk.

Erre vonatkozó irodalmi adatok feldolgozása, a kérdés behatóbb tárgyalása jelen dolgozatom kereteit túlhaladná. Az irányú további vizsgálatok folyamatban vannak.

b) *Neutrális sóhatás nitrát- és szulfát-tartalmú közegben.*

Mértem a hangyasav és jód reakciójának sebességét kálium-, nátrium-, litium- és magnézium-szulfát és nitrát, valamint bárium- és kalciumnitrát tartalmú közegekben egész magas sókoncentrációig. Az összes kísérleti adatoknak közlése a dolgozat terjedelmét igen növelné, ezért a 6–15. sz. táblázatokban az egyes sóknál egy-egy kísérlet adatait tüntettem fel. Valamennyi kísérlet eredményeinek összefoglaló kimutatása a 20. sz. táblázatban található. A formiát-ion koncentrációt a $K_1 = 0,000214$ disszociációs egyensúlyi állandó alapján számítottam ki. A sebességi állandónak a sókoncentrációval való változását az I. ábra szemlélteti. Az ábra görbéi azt mutatják, hogy a sebességi állandó értéke alacsonyabb sókoncentráció esetén minden sónál emelkedik (értelmezése az 5 d) fejezetben), majd magasabb sókoncentrációnál az egyes sók specifikus hatása erősebben érvényre jut, a görbék különböző alakot mutatnak. A kálium, nátrium-, litium- és magnézium-szulfát, valamint a kálium-, nátrium-, magnézium- és bárium-nitrát a reakciót gyorsítják, míg a litium-, kalcium- és magnézium-nitrát lassítják.

6. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. K_2SO_4					a = 0,000860 mol.
$K_2 = 0,00145$					b = 0,0558 mol.
t	x	y	z	k	
0	0,000000	0,000000	0,00334		
10	133	81	330	5,60	
17	213	144	327	5,56	
29	314	139	324	5,65	
37	368	145	320	5,48	
46	419	142	316	5,63	
57	473	141	313	5,82	
68	520	132	309		
					k. é.: 5,62

7. sz. táblázat.

Közeg: 1,0 n. KNO_3					a = 0,000792 mol.
$K_2 = 0,00134$					b = 0,0558 mol.
t	x	y	z	k	
0	0,000000	0,000000	0,00334		
10	70	47	332	2,83	
20	129	77	330	2,82	
30	180	101	327	2,86	
42	234	117	324	2,81	
55	282	125	321	2,81	
71	334	131	318	[3,02]	
89	389	132	314		
					k. é.: 2,83

8. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. NaSO_4				
$K_2 = 0,00144$				
a = 0,000740 mol.				
b = 0,0558 mol.				
t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00334	
7	80	48	330	4,47
16	148	78	327	4,47
23	203	95	324	4,54
33	259	106	321	4,52
42	308	109	318	4,46
55	359	113	315	4,40
66	400	108	313	
				k. é.: 4,48

9. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. NaNO_3				
$K_2 = 0,00144$				
a = 0,000820 mol.				
b = 0,0558 mol.				
t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00334	
7	45	30	332	2,47
14	86	55	330	2,37
21	120	73	327	2,31
30	161	91	325	2,34
41	206	106	323	2,37
54	254	120	321	2,47
70	308	128	318	
				k. é.: 2,39

10. sz. táblázat.

Közeg: 0,860 n. Li_2SO_4				
$K_2 = 0,00138$				
a = 0,000684 mol.				
b = 0,0538 mol.				
t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00329	
10	92	52	324	4,43
20	162	79	320	4,47
31	229	94	316	4,62
42	282	101	313	4,56
54	330	102	311	4,54
66	371	99	308	[4,90]
79	412	94	306	
				k. é.: 4,52

11. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. LiNO_3				
$K_2 = 0,00145$				
a = 0,000749 mol.				
b = 0,0538 mol.				
t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00329	
9	43	27	326	2,11
18	84	50	324	2,07
30	129	71	321	2,16
41	172	86	319	2,12
55	212	98	316	2,04
67	246	105	314	2,20
83	288	112	312	
				k. é.: 2,12

12. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. MgSO_4
 $K_2 = 0,00144$

$a = 0,000794$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00334	
7	64	41	332	3,68
15	127	73	330	3,63
24	186	97	327	3,62
35	248	113	324	3,61
47	304	123	321	3,62
60	356	124	318	3,67
79	419	123	315	

k. é.: 3,64

13. sz. táblázat.

Közeg: 0,6855 n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
 $K_2 = 0,00138$

$a = 0,000373$ mol.
 $b = 0,0558$ mol

t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00334	
13	62	43	331	1,77
22	102	65	330	1,82
32	142	89	328	1,76
43	180	106	326	1,80
56	224	124	324	1,80
71	266	135	322	1,74
89	311	144	318	

k. é.: 1,78

14. sz. táblázat.

Közeg: 0,6100 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 $K_2 = 0,00135$

$a = 0,000716$ mol.
 $b = 9,0558$ mol.

t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00334	
8	36	24	332	2,00
16	70	42	331	2,05
26	109	61	329	1,99
36	142	76	328	1,96
47	176	88	326	2,09
61	218	99	324	[2,15]
72	247	104	323	

k. é.: 2,02

15. sz. táblázat.

Közeg: 0,600 n. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
 $K_2 = 0,00152$

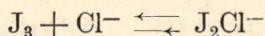
$a = 0,000716$ mol.
 $b = 0,0538$ mol.

t	x	y	z	k
0	0,000000	0,000000	0,00329	
10	49	28	327	2,14
20	90	49	325	2,21
30	132	66	323	2,08
41	164	78	321	2,11
51	199	86	319	2,16
64	232	94	318	2,14
75	263	98	316	

k. é.: 2,14

c) *Neutrális sóhatás klorid tartalmú közegben.*

A 16—19. sz. táblázat néhány klorid-tartalmú közegben végzett kísérlet adatait tartalmazza egész terjedelmében, a számítás menetének bemutatása céljából. E kísérletek kiszámításánál a



egyensúlyra is tekintettel kell lenni, azaz a J_2Cl^- ion alakban kötött, a reakció szempontjából inaktív jód mennyiségét is le kell vonni a jód koncentrációjából az aktív jód koncentrációjának kiszámításánál. A jódklorid-ion koncentrációját a

$$K_3 = \frac{C_{Cl^-} \cdot C_{J_2}}{C_{J_2Cl^-}} = \frac{c \cdot (a-x-y-u)}{u} \quad . \quad . \quad . \quad 11.$$

egyenletből levezethető:

$$u = \frac{c \cdot (a-x-y)}{K_3 + c} \quad . \quad . \quad . \quad 12.$$

képlet alapján számítottam ki, hol u a jódkloridion, c a kloridion összkoncentrációját, K_3 a jódkloridion hőokoza disszociációjának egyensúlyi állandóját jelenti.

Ugyancsak módosul a klorid tartalmú közegeknél a trijódion koncentrációjának kiszámítására szolgáló képlet is, mely a

$$K_2 = \frac{(2x-y)(a-x-y-u)}{y} \quad . \quad . \quad . \quad 13.$$

és a 12. egyenletből levezetve:

$$y = \frac{[K_3(x+a+K_2)K_2c] - \sqrt{[K_3(x+a+K_2) + K_2c]^2 - 8K_2^2 \cdot x \cdot (a-x)}}{2K_3} \quad 14.$$

alakot ölt.

A sebességi állandó kiszámítása e kísérleteknél a

$$k = \frac{dx}{dt(a-x-y-u)} \cdot z \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

egyenlettel történt. A képletek helyességét igazolja, hogy a fenti egyenletek alapján számított k értékek az egyes kísérleteken belül szabályszerű változást nem mutatnak. A K_3 értékek az előkísérletek során határozottak meg.

16. sz. táblázat.

Közeg: 2,0 n. KCl				$a = 0,000738 \text{ mol.}$		
$K_2 = 0,00180$				$b = 0,0546 \text{ mol.}$		
$K_3 = 0,696$						
t	x	y	u	z	k	k'
0	0,000000	0,000000	0,000547	0,00331		
21	23	14	518	330	2,33	0,602
63	84	44	453	327	2,32	604
105	127	60	407	325	2,46	631
173	203	83	336	321	2,42	628
252	265	92	282	318	2,26	585
365	338	98	224	315	2,25	581
490	400	94	181	311		
k. é.: 2,34						0,605

17. sz. táblázat.

Közeg: 0,6882 n. MgCl_2
 $K_2 = 0,00156$
 $K_3 = 0,599$

$a = 0,000854$ mol.

$b = 0,0558$ mol.

t	x	y	u	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000456	0,00334	
10	26	10	437	333	1,71
80	157	50	346	327	1,75
92	183	58	328	326	1,64
190	309	77	249	321	1,60
208	330	79	238	320	1,64
310	428	81	184	316	1,63
335	447	82	174	315	

k. é.: 1,66

18. sz. táblázat.

Közeg: 1,424 n. CaCl_2
 $K_2 = 0,00167$
 $K_3 = 0,593$

$a = 0,000765$

$b = 0,0558$

t	x	y	u	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000540	0,00334	
9	10	3	531	334	1,52
19	21	4	522	333	1,45
32	34	8	510	332	1,52
51	55	12	493	331	1,52
68	71	15	479	330	1,46
92	96	19	459	329	1,55
122	122	24	437	328	

k. é.: 1,50

19. sz. táblázat.

Közeg: 1,250 n. BaCl_2
 $K_2 = 0,00185$
 $K_3 = 0,662$

$a = 0,000885$ mol.

$b = 0,0538$ mol.

t	x	y	u	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000579	0,00329	
7	12	3	569	328	1,71
42	68	17	523	326	1,75
84	132	32	471	322	1,72
123	181	41	433	320	1,63
166	230	47	397	317	1,67
205	273	51	367	315	1,65
248	313	55	338	313	

k. é.: 1,69

Lényegesen alacsonyabb sebességi állandókat kapunk, ha a jódklorid iont a reakció szempontjából aktívnak tételezve fel, a 15. egyenletből u értékét elhagyjuk. Így számított értékeket (k') tüntettem fel a 16. sz. táblázat utolsó oszlopában. k' értéke k értékének csak mintegy negyedrésze. Hasonló mértékben kisebbnek találjuk a

sebességi állandó értékét a többi kloridos kísérletnél is, ha az említett módon számolunk.

A fenti adatok alapján feltehetjük, hogy a jódklorid nem hat a hangyasavra mérhető sebességgel. Emellett szól a trijódion inaktív volta, mit Berkovits káliumjodidos kísérletei is igazolnak, valamint *E. Jozefowicz* hasonló irányú kutatásainak eredménye. Utóbbi szerző a bróm és hangyasav reakcióját vizsgálva megállapította, hogy a tribrómion nem reagál a hangyasavval.¹⁰

20. sz. táblázat.

Sorszám	Közeg:	b. mol.	a. mol.	k
1.	H ₂ O	0,2483	0,000375	1,91
2.	"	2483	445	1,91
3.	"	2483	980	1,92
4.	"	0,0546	1009	1,90
5.	"	556	1019	1,91
6.	Na ₂ SO ₄ 0,5 n.	558	740	4,48
7.	1,0 "	558	830	5,53
8.	2,0 "	558	438	6,65
9.	3,0 "	558	270	6,66
10.	NaNO ₃ 0,5 n.	558	820	2,39
11.	1,0 "	558	800	2,26
12.	2,0 "	558	693	2,20
13.	3,0 "	558	589	2,02
14.	4,0 "	558	453	1,88
15.	NaCl 0,025 n.	558	1148	1,98
16.	0,1 n.	558	1005	2,17
17.	0,5 "	558	945	2,13
18.	1,5 "	558	1060	1,75
19.	2,25 "	558	1055	1,45
20.	3,0 "	558	877	1,25
21.	4,0 "	558	973	0,85
22.	5,0 "	558	757	0,70
23.	K ₂ SO ₄ 0,25 n.	558	820	4,58
24.	0,5 "	558	860	5,62
25.	1,0 "	558	847	7,33
26.	KNO ₃ 0,01 n.	558	828	1,97
27.	0,025 n.	558	858	2,23
28.	0,05 n.	558	870	2,12
29.	1,0 "	558	792	2,83
30.	2,0 "	558	690	3,23
31.	3,0 "	058	633	3,80
32.	KCl 0,5 n.	546	910	2,36
33.	0,75 "	546	784	2,49
34.	2,0 "	546	738	2,34
35.	3,133 n.	546	766	2,29

¹⁰ E. Jozefowicz: Chemical Abstracts. 23 (1929) 3395. Roczniki Chem 9 (1929) 309.

Sorszám	Közeg :	b. mol.	a. mol.	k
36.	Li_2SO_4 0,4 n.	538	618	4,29
37.	0,86 "	538	684	4,52
38.	1,70 "	538	524	4,53
39.	2,58 "	538	578	4,04
40.	LiNO_3 0,5 n.	538	749	2,12
41.	1,5 "	538	509	1,62
42.	3,5 "	538	419	0,75
43.	MgSO_4 0,5 n.	558	794	3,64
44.	1,0 "	558	693	3,71
45.	2,5 "	557	622	2,87
46.	4,0 "	558	297	2,33
47.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,6855 n.	558	873	1,78
48.	1,371 "	558	646	1,37
49.	2,056 "	558	710	1,03
50.	3,427 "	558	509	0,50
51.	MgCl_2 0,6882 n.	558	854	1,66
52.	1,376 "	558	768	1,22
53.	2,753 "	558	613	0,55
54.	4,129 "	558	369	0,29
55.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,610 n.	558	716	2,02
56.	1,220 "	558	502	1,68
57.	1,830 "	538	651	1,44
58.	3,660 "	538	437	0,85
59.	CaCl 0,712 n.	558	896	1,93
60.	1,424 "	558	765	1,50
61.	CaCl_2 2,136 n.	0,0558	0,00701	1,07
62.	3,560 "	558	483	0,59
63.	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,3 n.	538	693	2,15
64.	0,6 "	538	716	2,14
65.	BaCl_2 0,5 n.	538	886	2,17
66.	1,25 "	538	885	1,69
67.	2,5 "	538	859	1,16

A kloridos közegben végzett kísérletek eredményeinek részletes kimutatása a 20. sz. táblázatban található. Valamennyi kísérletnél a hangyasav disszociációs egyensúlyi állandóját 0,000214-nek vettem. Az I. ábra görbéiről látható, hogy a kloridok közül pozitív sóhatást egyedül a káliumklorid mutat; negatív sóhatás észlelhető a nátrium-, bárium-, kalcium- és magnéziumkloridnál.

d) *Másodlagos sóhatás a hangyasav disszociációs egyensúlyánál.*

Amint az 5. a) fejezetben láttuk, e reakciónál elsődleges kinetikai sóhatás nem várható. A jódegyensúlyokra gyakorolt másodlagos sóhatást minden közegnél figyelembe vettük. Az egyes sók gyorsító, vagy lassító hatását tehát a hangyasav disszociációs egyensúlyára gyakorolt másodlagos sóhatás, közeghatás, vagy katalizis okozza.

A felsorolás rendjében csökkenő pozitív sóhatást mutatnak: K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , MgSO_4 , KNO_3 , KCl , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, nega-

tív sóhatást mutatnak: MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , LiNO_3 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaCl .

Alacsonyabb sókoncentrációnál az utóbbi sók is gyorsítani látszanak a reakciót. Fel kell tennünk, hogy ez másodlagos sóhatás eredője. Eszerint az utóbb említett látszólagos gyorsító hatás a hangyasav disszociációs egyensúlyának a neutrális sók okozta, az aktivitások változásával járó, eltolódásával értelmezhető, mely a neutrális só jellegétől és koncentrációjától függően különböző mértékű lehet. A só tartalmú hangyasav oldatok formiátion koncentrációja többé-kevésbé eltérhet attól az értéktől, mit $K_1 = 0,000214$ egyensúlyi állandó alapján számíthatunk ki.

Neutrális sóknak gyenge elektrolitek disszociációs egyensúlyára gyakorolt hatásának vizsgálatával az utóbbi években több kutató foglalkozott. A vizes hangyasavoldatokat e szempontból *H. S. Harned* és munkatársa vizsgálták.¹¹ Elektromotoros erő mérések alapján meghatározták a hangyasav disszociációs állandójának értékét 25°C^0 hőmérsékleten kálium- és nátriumklorid oldatokban. K_1 értéke $0,5$ normál sókoncentrációig mintegy 60% -al emelkedik, azután ismét csökken. Adataikat felhasználtam a kálium- és nátriumkloridos kísérleteim átszámítására.

A számítási eredmények a 21–32. sz. táblázatokban találhatók. z' és k' a $K_1 = 0,000214$ értékkel számított adatokat jelölik, z és k a hangyasav helyes disszociációs állandójának figyelembe vételével számított adatokat. Az utóbbi k értékeknek a sókoncentrációval való változását jelzik az I. ábra szakgatott vonallal rajzolt görbéi. Ezek egyenletes hajlása igazolja azon feltevésem, hogy a grafikon más görbéi is a helytelen disszociációs állandó alkalmazása miatt mutatnak maximumot alacsonyabb sókoncentrációnál. A többi neutrális só jelenlétében végzett kísérletek a korrigált K_1 értékek ismeretlen volta miatt nem átszámíthatók.

Az azonos kísérletekre vonatkozó szaggatott és folytonos vonallal jelzett görbéket összehasonlítva, látható, hogy a helyes K_1 értékkel való számolás eredménye a pozitív és negatív sóhatásra vonatkozó megállapításaim érvényességét nem szünteti meg.

21. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. KCl					$K_1 = 0,000314$		
$a = 0,000910$ mol.					$K_2 = 0,00151$		
$b = 0,0546$ mol.					$K_3 = 0,630$		
t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000403	0,00321		0,00398	
10	37	17	378	329	2,34	396	1,94
25	90	40	345	326	2,41	393	1,99
47	161	64	303	322	2,43	390	2,01
70	224	80	278	319	2,35	387	1,94
100	294	96	230	316	2,34	383	1,92
140	371	102	193	312	2,28	379	1,91
190	452	105	156	308		375	
					k. é.: 2,36		k. é.: 1,96

¹¹ H. S. Harned and B. B. Owen: Journ. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 5079.

22. sz. táblázat.

Közeg: 0,75 n. KCl

a = 0,000784 mol.

b = 0,0546 mol.

 $K_1 = 0,000303$ $K_2 = 0,00157$ $K_3 = 0,652$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000421	0,00331		0,00398	
16	46	15	388	328	2,47	397	2,02
42	112	31	343	325	2,52	395	2,06
78	193	54	288	320	2,53	392	2,07
126	282	69	232	316	2,51	390	2,03
187	366	85	179	312	2,36	387	1,91
265	448	69	143	308	2,52	384	2,02
363	531	62	103	305		382	

k. é.: 2,49

k. é.: 2,02

23. sz. táblázat.

Közeg: 2,0 n. KCl

a = 0,000738 mol.

b = 0,0546 mol.

 $K_1 = 0,000222$ $K_2 = 0,00180$ $K_3 = 0,696$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000547	0,00331		0,00337	
21	23	14	518	330	2,33	336	2,29
63	84	44	453	327	2,32	333	2,28
105	127	60	407	325	2,46	331	2,42
173	203	83	336	321	2,42	327	2,41
252	265	92	282	318	2,26	324	2,23
365	338	98	224	315	2,25	320	2,21
490	400	94	181	311		317	

k. é.: 2,34

k. é.: 2,31

24. sz. táblázat.

Közeg: 3,133 n. KCl

a = 0,00766 mol.

b = 0,0546 mol.

 $K_1 = 0,000165$ $K_2 = 0,00180$ $K_3 = 0,679$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000628	0,00331		0,00292	
35	36	12	590	329	2,36	290	2,67
105	104	13	532	326	2,32	287	2,63
170	155	14	491	323	2,26	284	2,57
264	225	26	423	319	2,26	280	2,56
352	278	27	379	317	2,25	278	2,55
430	323	28	341	315		276	

k. é.: 2,29

k. é.: 2,60

25. sz. táblázat.

Közeg: 0,025 n. NaCl

a = 0,01148 mol.

b = 0,0558 mol.

 $K_1 = 0,000248$ $K_2 = 0,00138$ $K_3 = 0,600$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000048	0,00334		0,00360	
10	68	57	43	329	1,92	357	1,78
25	153	117	37	324	1,97	352	1,83
41	236	160	31	319	2,04	348	1,87
65	338	201	25	314	2,01	343	1,83
98	447	223	20	309	1,95	338	1,80
139	548	227	15	304	2,08	333	1,92
187	651	212	12	299		323	

k. é.: 1,98

k. é.: 1,84

26. sz. táblázat.

Közeg: 0,1 n. NaCl
 $a = 0,001005$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

$K_1 = 0,000300$
 $K_2 = 0,00140$
 $K_3 = 0,650$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,009134	0,00334		0,00394	
7	46	34	123	331	2,24	392	1,90
14	84	59	115	330	2,18	390	1,84
21	121	82	107	327	2,18	388	1,84
30	163	103	99	324	2,11	386	1,77
40	204	120	91	322	2,23	384	1,88
53	259	142	81	320	2,11	381	1,77
70	311	146	73	318		378	

k. é.: 2,17

k. é.: 1,83

27. sz. táblázat.

Közeg: 0,5 n. NaCl
 $a = 0,000945$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

$K_1 = 0,000325$
 $K_2 = 0,00153$
 $K_3 = 0,677$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000401	0,00334		0,00410	
10	33	23	378	332	2,00	408	1,62
30	99	50	339	330	2,13	404	1,74
52	167	79	297	327	2,22	401	1,80
65	204	92	276	324	2,15	399	1,75
92	268	107	243	321	2,17	396	1,77
110	309	115	222	318	2,13	393	1,73
150	382	124	186	314		389	

k. é.: 2,13

k. é.: 1,74

28. sz. táblázat.

Közeg: 1,5 n. NaCl
 $a = 0,001060$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

$K_1 = 0,000285$
 $K_2 = 0,00172$
 $K_3 = 0,730$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000713	0,00334		0,00385	
10	25	7	693	332	1,78	383	1,54
40	78	18	648	330	1,78	381	1,55
55	109	30	619	327	1,75	379	1,51
90	163	39	578	324	1,74	377	1,50
116	206	51	541	321	1,75	375	1,51
180	293	56	477	318	1,73	371	1,48
215	336	59	447	314		368	

k. é.: 1,75

k. é.: 1,51

29. sz. táblázat.

Közeg: 2,25 n. NaCl
 $a = 0,001055$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

$K_1 = 0,000234$
 $K_2 = 0,00185$
 $K_3 = 0,770$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000786	0,00334		0,00349	
14	22	6	766	331	[1,74]	348	[1,67]
72	105	25	688	330	1,56	343	1,48
124	157	32	644	327	1,48	341	1,42
176	216	40	596	324	1,52	337	1,46
216	251	42	567	322	1,51	335	1,45
283	314	48	517	320	1,50	332	1,43
344	352	58	480	318		330	

k. é.: 1,51

k. é.: 1,45

30. sz. táblázat.

Közeg: 3,0 n. NaCl
 $a = 0,000877$ mol.
 $b = 0,0558$ mol

$K_1 = 0,000184$
 $K_2 = 0,00199$
 $K_3 = 0,809$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000692	0,00334		0,00311	
16	10	9	677	333	1,24	310	1,32
60	44	12	647	332	1,33	309	1,43
86	64	14	629	330	1,28	307	1,38
145	104	17	596	329	1,26	305	1,35
190	133	22	569	327	1,23	303	1,28
255	171	24	537	326	1,18	301	1,27
356	223	30	492	324		299	
					k. é.: 1,25	k. é.: 1,34	

31. sz. táblázat.

Közeg: 4,0 n. NaCl
 $a = 0,000973$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

$K_1 = 0,000150$
 $K_2 = 0,00216$
 $K_3 = 0,869$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000800	0,00334		0,00281	
13	9	1	791	333	[0,98]	281	1,16
58	32	6	767	332	0,90	280	1,07
105	55	10	746	331	0,90	279	1,06
166	84	14	718	329	0,85	277	1,01
235	112	16	694	328	0,80	276	0,95
306	143	17	667	326	0,82	274	0,97
392	173	18	643	324		273	
					k. é.: 0,85	k. é.: 1,04	

32. sz. táblázat.

Közeg: 5,0 n. NaCl
 $a = 0,000757$ mol.
 $b = 0,0558$ mol.

$K_1 = 0,000117$
 $K_2 = 0,00233$
 $K_3 = 0,929$

t	x	y	u	z'	k'	z	k
0	0,000000	0,000000	0,000637	0,00334		0,00250	
16	5	3	631	333	0,73	249	0,98
70	20	9	613	333	0,70	248	0,94
105	29	14	593	332	0,63	248	0,84
190	48	22	578	331	0,67	247	0,90
250	64	26	562	330	0,78	246	1,06
387	101	42	517	329		245	
					k. é.: 0,70	k. é.: 0,94	

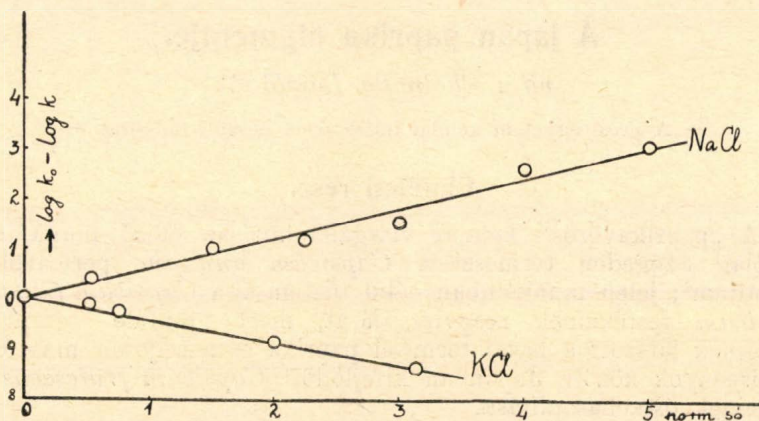
6. Grube és Schmid törvénye.

A Grube és Schmid-féle törvény értelmében a só koncentráció és a kémiai reakció sebességi állandójának logaritmusai között lineáris összefüggés áll fenn. Alacsony sókoncentrációnál a törvény nem érvényes. Ez eltérést Grube és Schmid hidrogénion által katalizált hidrolites folyamatoknál észlelték s annak tulajdonították, hogy a katalizátor (H^+ ion) hatásfoka és a sókoncentráció között alacsonyabb sókoncentrációnál más az összefüggés, mint magasabbnál. Elektromotoros erő mérések alapján vizsgálták a hidrogénion aktivitásának

¹² G. Grube u. G. Schmid: Z. physik. Chem. 119 (1926) 19.

a sókoncentrációval való változását. E vizsgálataik eredményeképp feltevésük beigazolást nyert. A hidrogénion aktivitásnak logaritmus és a sókoncentráció között is meg van a lineáris összefüggés. Eltérések ugyanazon sókoncentrációknál mutatkoztak, mint a kinetikai vizsgálataiknál. A hidrogénion aktivitása kezdetben csökken, majd 1,5–2,0 normál sókoncentrációnál minimumot érve el, ettől kezdve egyenletesen emelkedik s e fordulópont szabja meg a hidrogénion aktivitás, illetve a reakciósebességi állandó logaritmus és a sókoncentráció közti lineáris összefüggés érvényességének alsó határát.

Várható, hogy nem ionreakcióknál (nulla típusú reakcióknál), hol ionkatalizissal sincs dolgunk, a *Grube* és *Schmid*-féle törvény alacsony sókoncentráció esetén is érvényes. A II. ábra görbéi e feltevéseimet igazolják. A $\log k_0 - \log k$ értékek (k_0 a tiszta vizes közegre érvényes sebességi állandót jelenti) a sókoncentrációval lineárisan változnak alacsony sókoncentrációnál is.



2. ábra.

Kíváncos volna, hogy e kérdés több esetben vizsgáltassék. A hangyasav és jód reakciójánál csak a kálium- és nátriumklorid jelenlétében végzett kísérleteimnél végezhettem el e számításokat, mert más sóknál a hangyasav disszociációs egyensúlyára gyakorolt másodlagos sóhatás a már ismertetett okok miatt nem volt figyelembe vehető.

Nem található az irodalomban sem más, ionok által nem katalizált, oly nulla típusú reakció, melynél a neutrális sóhatást tanulmányozták volna s melynél a kinetikai sóhatás figyelembe vételével ily irányú vizsgálat a kísérleti adatok alapján keresztül vihető volna.

* * *

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem II. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki az intézet igazgatójának, *Dr. Kiss Árpád* egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy figyelmem

e tárgykörre felhívta, útbaigazító tanácsaival és állandó szives érdeklődésével munkám előhaladását lehetővé tette.

Über die Neutralsalzwirkung der Reaktion zwischen Jod und Ameisensäure.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Szeged.

Vorstand: Prof. Dr. Á. v. Kiss.

Der von Berkovits festgestellte Mechanismus der zwischen Jod und Ameisensäure verlaufenden Reaktion wurde bestätigt.

Von den Neutralsalzen wirken beschleunigend: K-, Na-, Li-, und Mg-sulfat, K-, Na-, und Ba-nitrat und K-chlorid; verzögernd wirken dagegen: Mg-, Ca-, Ba-, und Na-chlorid, Mg-, Li-, und Ca-nitrat.

Es wird gezeigt, dass die Ionen J_2 und J_2Cl mit Ameisensäure nicht reagieren.

Ferner wird gezeigt, dass die Grube-Schmid-sche Regel auch bei kleineren Salzkonzentrationen gültig ist.

A. Urmánczy.

A japán paprika pigmentje.

vitéz Cholnoky László-tól.

— A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat. —

Elméleti rész.

A „paprikavörös“ kémiai vizsgálatához az előző munkáimban kizárólag Szegeden termesztett *Capsicum annum* pericarpiumát használtam¹; jelen munkámban célul tűzttem ki a *Capsicum frutescens japonicum* festékeinek megvizsgálását, mert többféle szempontból érdekesnek látszott a hazai termésű paprika és a teljesen más éghajlati viszonyok között, Japánban kifejlődött *Capsicum frutescens* pigmentjeinek összehasonlítása.

Már Duggar² megfigyelte, hogy az érett paradicsom színe a hőmérséklettől függően igen különböző lehet: 30°-os hőmérséklet körül tartva érés közben sárga, 20° alatt pedig sajátságos vörös „paradicsomszínű“. Euler és Karrer³ szerint a paradicsomban kétféle poly-enfesték fejlődhetik ki: 20°-on sok lycopin és elenyészően csekély carotin, 30°-on pedig spektroszkóppal csak carotin képződése mutatható ki; magasabb hőmérsékleten nincs festékképződés. Tehát Karrer-nek állandó hőmérsékleten véghezvitt kísérletei szerint a paradicsomban enzimatis hatásra a hőmérséklettől függően, carotin vagy lycopin képződhetik. Valószínűnek látszott, hogy ehhez hasonló külső okok miatt a *Capsicum annum* és a *C. frutescens* pigmentjei sem teljesen azonosak vagy legalább is a componensek aránya különböző.

A *Capsicum frutescens* festékeinek preparatív előállításával és vizsgálatával már L. N. Bilger⁴ is foglalkozott. A Zechmeister-Cholnoky-módszerrel kétféle festéket sikerült elkülönítenie: carotint és egy oxigéntartalmú poly-ent. Ezen utóbbi pigment tulajdonságai — sze-

¹ Magyar Chem. Folyóirat **36**, 11 és 17 (1930).

² Washington Univers. studies **1**, 22 (1913).

³ Euler, Karrer, Krausz és Walker, Helv. chim. Acta **14**, 154 (1931).

⁴ Bull. of the basic. science research, Cincinnati, Univ. **3**, 37 (1931).

rinte — sokban megegyeznek a capsanthinéval, vele azonban mégsem azonos a festék, mert szénkénegeben sokkal bőségesebben oldódik, mint a capsanthin. Az éter-petroléterből átkristályosított anyag szén- és hidrogéntartalmának meghatározása, a capsanthintól eltérőleg, a következő eredményt adta: 74,69% C, 10,11% H. (A capsanthin képletének, $C_{35}H_{50}O_3$ 81,02% C és 9,72% H felelne meg.) Tehát az általa elkülönített festék széntartalma mintegy 6½%-kal alacsonyabb, mint a capsanthiné. Ezek alapján *Bilger* végeredményképen arra a következtetésre jutott, hogy a két paprikafajta főfestéke nem azonos; a szerző szószerint a következőket írja: „...the analyses show that the paprika pigment of *Zechmeister* and *Cholnoky* and the pigment from Japan red pepper are not the same.” Ebből az következnék, hogy a növényben kifejlődő pigment minősége az éghajlati viszonyoknak is függvénye.

A két paprikaféleség nyers perkolatumnak spektroszkópos vizsgálatánál semmi különbség sem állapítható meg. A kierezett és kimagozott paprikabőrt a magyar paprikánál alkalmazott módon feldolgozva, nekem is egy szénhidrogént és egy oxigéntartalmú poly-ent sikerült elkülöníteni. A szénhidrogén azonosítása nem ütközött semmi különösebb nehézségbe; a szokásos kristályosítások és szárítás után a kristályforma, „Entmischung“, olvadáspont, oldékonyság és spektrum alapján carotinnak bizonyult.

Teljesen más a helyzet az oxigéntartalmú készítménynél. A nyers capsanthin megtisztítására alkalmazott módszerek, ezzel a preparátummal szemben csaknem teljesen csődöt mondanak. Míg a nyers capsanthin egymás után következő metilalkoholos és szénkénege kristályosítással könnyen megtisztítható, a *Capsicum frutescens*-ből kapott főfestéket olyan mellékanyagok szennyezik, amelyek kristályosítással nem távolíthatók el tökéletesen. A szénkénegből, majd metilalkoholból átkristályosított anyag széntartalma kereken 78% és szénkénegeben, a kísérő anyagok miatt, tényleg sokkal bőségesebben oldódik ez a nyers készítmény, mint a capsanthin. A kristályosítás többszöri megismétlése egyáltalán nem változtatja meg az anyag tulajdonságait, a nyert festék egységesnek látszik, holott széntartalma a *Bilger*-féle összetétel és a capsanthin összetétele között áll.

A tisztításnak ez az útja tehát tovább nem járható. Csak hossz- és kísérletezés után sikerült a szennyező anyagokat jéghideg éterrel kioldani. Vizsgálataim szerint az éteres kivonás és rákövetkező metilalkoholos kristályosítás megismétlése után a preparátum összetétele megegyezik a capsanthinéval. A tisztítás eme módjának további megismétlése az összetételen nem változtat; az így megtisztított festék tulajdonságai (kristályalak, oldékonyság, spektrum, koloriméteresen mért színerősség, olvadáspont, keverék-olvadáspont) teljesen megegyeznek a capsanthinéval. Caprinsavas észterre átalakítva, a capsanthinhoz hasonlóan 2 molekula savval reagál és a nyert észter százalékos összetétele, molsúlya, olvadáspontja, keverék-olvadáspontja, kristályalakja is teljesen azonos a dicaprinsavas capsanthinéval.

Ezek alapján a *Bilger*-féle megállapítás — mely szerint a japán paprika más főfestéket tartalmazna, mint a magyar — nem állja meg a helyét. Mindkét paprikafajtából ugyanazon két festék, *capsanthin* és

carotin különíthető el. Különbség azonban mégis van a két dróg között, mert a magyar paprika kevesebb szennyezést, viszont még egy harmadik pigmentet, zeaxanthint is tartalmaz. Belőle ezen utóbbi preparatív úton elő is állítható, bár mennyisége a capsanthinhoz és carotinhoz viszonyítva elenyészően csekély.⁵ A japán paprikából zeaxanthin előállítása eddig nem sikerült; ezzel azonban nem akarom véglegesen azt állítani, hogy esetleg a friss dróg sem tartalmazott zeaxanthint.

Ugyanis az általam feldolgozott dróg kora nem volt pontosan megállapítható; valószínűleg már régebbi szedésű árú volt és talán a Szibérián át való szállításnál is szenvedett. A feldolgozásnál többször olyan jelenségeket észleltem, amelyek arra engednek következtetni, hogy a festékek egy része már valószínűleg átment egy sajátos, részleteiben még nem ismert átalakuláson, amely után nem izolálhatók olyan jó termeléssel kristályok, mint a friss drógból. Hosszú tárolás alatt hasonló átalakulás bekövetkezik a magyar paprikánál is és ez abban áll, hogy a koloriméteresen meghatározott festékmennyiségnek csak egy tört része állítható elő teljesen tiszta állapotban, a többi az első kristályosítások anyalúgijában marad. Egyszóval az oldékony-ság megnő és a festék nem kristályosítható, bár spektruma nem mutat különösebb elváltozást. Tehát lehetséges az, hogy a roppant érzékeny zeaxanthin a japán paprikából — ha esetleg volt is benne — elpusztult, mielőtt a vizsgálati anyag Pécsre érkezett.

A fenti okok miatt nem volt megállapítható az sem, hogy a két paprikafajtában a capsanthin- és carotintartalom aránya ugyanaz-e, vagy különböző; mindenesetre a magyar paprika összes festéktartalma jóval nagyobb, mint a japáné. *Bilger* munkájában sem találunk a festék-componensek arányaira adatot; tehát az a kérdés, hogy az éghajlati hatások milyen szerepet játszanak a festékek mennyiségi viszonyaira, csak friss dróggal volna véglegesen eldönthető.

A *carotin* előállítását és azonosítását illetőleg utalok „A paprika carotinjáról“ c. közleményre.⁶

Kísérleti rész.

I. Capsanthin előállítása.

A magoktól és erezettől megtisztított paprikát 35°-on megszáritottam, majd durva porrá őröltem. Már az így előkészített dróg színgyengése is elárulja, hogy kisebb a festéktartalma a magyar paprikáénál. 6 kg port 10 liter petroléterrel (Fp. 30—60°-ig) perkoláltam; a perkolátumot vízfürdőn vákuumban elhajtottam és a visszamaradó sűrű, olajos anyagot 6 liter éterben oldottam. A drógnak közvetlenül éterrel való perkolálása nem ajánlatos, mert az így nyert capsanthin olyan sok idegen, színtelen anyagot (valószínűleg sterineket ?) tartalmaz, hogy teljes megtisztítása jóformán lehetetlenné válik.

Az éteres oldatot 2 literes részletekben, egyenként 200 cm³ 30°-os metilalkoholos káliumhidroxiddal szappanosítottam el (25°-on

⁵ *Liebig's Annalen* 489, 1 (1931).

⁶ *Magy. Chem. Folyóirat* 32, 97 (1926).

körülbelül 24 óra szükséges). A festékviasz hidrolizisének befejezése könnyen ellenőrizhető a következőképen: 5 cm³-es próbához ugyanannyi petrolétert adva, azt 90%-os metilalkohollal kirázzuk; a festék túlnyomó részének az alkoholos oldatba való vándorlása az elszáppanosodás befejeztét bizonyítja. Az éteres oldat kimosásánál a vizes rétegben jelentékeny mennyiségű színes termék is oldódik, amelyet közelebbről nem vizsgáltam. A nátriumsulfát felett megszáritott éteres oldat lepárlása után, olajba ágyazott vörös lapokból és tűkből álló anyag maradt vissza. Sok petroléter (kb. 1½ liter) hozzáadására a capsanthin teljesen kivált, míg a carotin oldatba ment, amit az anyalúg sárgászörös színe is bizonyít.

II. A nyers festék tisztítása és azonosítása.

A petroléterből leszűrt festék súlya 6,2 g; szennyezőként egy amorf, sötétvörös anyagot tartalmaz. Ez utóbbi okozza a *Bilger* által leírt nagymérvű oldékonyt szénkénegeben. CS₂-ből átkristályosítva, a festéknek több mint egyharmada az anyalúgban maradt; ennek elpárologtatása után nem capsanthin, hanem egy amorf, szénkénegeben rendkívül jól oldódó anyag maradt vissza. A szénkénegeből átkristályosított festék (4 g) olvadáspontja 155° és a szénkénege kristályosítás megismétlésével sem változik jelentékenyen. Leszűrés után jéghideg éterral a kristályokból sárgás szilárd anyag és vörös olaj vonható ki. A festék súlya 4 g-ról 1,5 g-ra csökken, de ugyanakkor az olvadáspont 155°-ról 165°-ra emelkedik. Az éteres kimosás háromszori megismétlése után az olvadáspont 159° és a leírt műveletek további folytatásával sem változik. A teljesen egységesnek látszó kristályos anyag szén- és hidrogén-elemzése azt bizonyítja, hogy a teljes tisztaság ezen a módon nem érhető el.

0,1414 g anyag: 0,4033 g CO₂, 0,1181 g H₂O.

Talált: 77,79% C és 9,34% H.

Forró metilalkoholból való átkristályosítás 178° olvadáspontú anyagot eredményezett; összetétele:

0,1168 g anyag: 0,3431 g CO₂, 0,1044 g H₂O.

Talált: 80,11% C és 9,99% H.

A metilalkoholos kristályosítás megismétlése után az olvadáspont már nem változott; a festék *Capsicum annuum*-ból nyert capsanthinnal összekeverve, olvadáspont-depressziót nem adott; a szén- és hidrogéntartalom meghatározása a következő eredménnyel járt:

0,1003 g anyag: 0,2981 g CO₂, 0,0886 g H₂O.

0,1074 " " 0,3188 " " 0,0946 " "

C₃₅H₅₀O₃. Számított: 81,02% C és 9,72% H.

Talált: 81,05, 80,95% C és 9,88, 9,85% H.

Középtérték: 81,00% C és 9,87% H.

A *Capsicum frutescens japonicum*-ból előállított capsanthin úgy külsőleg, mint mikroszkópon vizsgálva, a kristályosításra használt oldószertől és a kristályosodás sebességétől függően, igen különböző lehet. Lassú kristályosodásnál általában az anyag enyhén csillogó

lapokból, vagy tűkből áll. Mikroszkópban a szénkénegből kristályosított festék mindig tűs szerkezetű; lassú kristályosodásnál különösen szép, fenyőághoz hasonló halmazok figyelhetők meg. Metilalkoholból való lassú kristályosítás rhombos lapokat, gyors lehűlés kéveszerűen csoportosított tűket eredményez.

A két paprikafajtából elkülönített capsantin szénkéneges oldatának (5 mg 1 literben, rétegvastagság 10 mm) spektroszkópos összehasonlítása és koloriméteres színereje, teljesen egyező eredményre vezet:

	C a p s a n t h i n	
	<i>Capsicum annuum</i> -ból	<i>Capsicum frut. jap.</i> -ból
I. szalag	548 — 532. $\mu\mu$.548 — 531,5. $\mu\mu$
II. „	.511 — 457 ..	.510 — 456 ..

A forgatóképeség vizsgálatával csak a forgatás iránya volt teljes biztonsággal megállapítható. Az alatt közölt értékek mintegy 25%-os hibahatáron mozoghatnak, mert a polariméteren leolvasott szög igen kicsiny, nagyobb töménységű oldat pedig nem világítható keresztül a nagy színerősség miatt.

Capsanthin (*Capsicum annuum*-ból):

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0,06) : (3 \times 0,0288) = -70^\circ \text{ (kloroformban).}$$

Capsanthin (*Capsicum frutescens japonicum*-ból):

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0,05) : (3 \times 0,0260) = -64^\circ \text{ (kloroformban).}$$

Capsanthin-dicaprinat.

0,6 g capsanthint (japán paprikából) oldottam 3 cm³ pyridinben; 0,7 g caprinsavklorid (Fp₁₅ = 116°) hozzáadására az egész reakciós elegy megmerevedik. A képződött dicaprinsavas capsanthint 10 perc múlva metilalkohollal kicsaptam. Az azonnal levált vörös, amorfnak látszó por egy napi állás után gyönyörű fémfénnyel csillogó lapokká alakult át. Leszűrés és metilalkohollal való alapos kimosás után 0,55 g volt a termelés. Olvadáspont 102—3°. *Capsicum annuum*-ból előállított dicaprinsavas capsanthinnal keverve, olvadáspont-depressziót nem ad, további tisztítás tehát nem volt szükséges.

0,1070 g anyag: 0,3148 g CO₂, 0,0980 g H₂O.

C₅₅H₈₆O₅. Számított: 79,83% C és 10,48% H.

Talált: 80,23% C és 10,24% H.

0,2436 g anyag 10,98 g benzolban (k = 5,14): $\Delta = 0,136^\circ$.

C₅₅H₈₂O₅. Számított: M = 827. Talált 839.

A dicaprinsavas capsanthin makroszkóposan a carotinhoz hasonló, de sötétebb színárnyalatú kristálytömeg; a mikroszkópos kép teljesen a carotinra emlékeztet. Jól oldódik benzolban, szénkénegben, kloroformban, éterben és petroléterben; alkoholban azonban teljesen oldhatatlan. Tehát az észter oldékonysága éppen a fordítottja a capsanthiné, amit már az „Entmischung” is bizonyít. Egyrészt fölé rétegezett

petroléter-alkohol-rendszerben a szabad capsanthin az alsó, a belőle készített észter pedig a felső rétegbe megy át jóformán teljesen.

Über das Pigment des japanischen Paprikas.

Die reifen Früchte des *Capsicum annuum* und des *Capsicum japonicum frutescens* werden in bezug auf den Pigment-Gehalt miteinander verglichen. Die Ansicht von *Bilger*, dass in der letzteren Paprika-Art nicht das von *Zechmeister* und *Cholnoky* aufgefundenene Capsanthin enthalten sei, sondern ein ähnlicher aber kohlenstoff-ärmerer und in CS_2 leichter löslicher Farbstoff, ist unrichtig. Tatsächlich konnte dasselbe Capsanthin aus beiden Pflanzen isoliert werden, nur sind die Begleitstoffe des japanischen Paprikas derartig beschaffen, dass eine viel eingehendere Reinigung notwendig ist und selbst dann sind die Ausbeuten mässig. Als Nebenfarbstoff kommt auch hier Carotin vor.

Vgl. auch *Liebig's Annalen* 489, 1 (1931).

L. v. Cholnoky.

Az 1930 és 1931 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások.*

Közli: Dr. Zsivny Viktor.

Allodelphit; $5RO \cdot 2R_2O_3 \cdot As_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ ($R =$ főleg Mn); Långban, Svédország; P. Quensel, H. von Eckermann; Geol. Fören. Förh. Stockholm, 52, 639—646, 1930, ref.: Americ. Min., 16, 230, 1931.

Ammonioborit; $(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 5H_2O$; Laderello, Toscana; W. T. Schaller; Americ. Min., 16, 114, 1931.

Anorthoklas-sanidin; sanidin habitusú alkáliföldpát az anorthoklas optikai viselkedésével; Drachenfels; K. Chudoba; Centralbl. f. Min. etc., A, 1930, 145—153, ref.: Min. Abstracts, 4, 389.

Arandisit; közel $3SnSiO_4 \cdot 2SnO_2 \cdot 4H_2O$; Arandis, D.-Ny.-Afrika; F. C. Partridge; Trans. Geol. Soc., South Africa, 32 (1929 évre), 171—176, megj. 1930, ref.: Americ. Min., 15, 274—275, 1930, Min. Abstr., 4, 355.

Arsenoklasit; $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 2Mn(OH)_2$; Långban, Svédország; G. Aminoff; Kungl. Svenska Vetenskaps-akad. Handl., ser. 3, vol. 9, No 5, p. 52, 1931, ref.: Min. Abstr., 4, 496.

Berillium-vezuvián; vezuvián 9.2% BeO-dal; Franklin Furnace, New Jersey; C. Palache, L. H. Bauer; Americ. Min., 15, 31, 1930.

Bianchit; $FeZn_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; Raibl, Trentino; C. Andreatta; Rend. Accad. Lincei, (6), 41, 760—769, 1930; ref.: Americ. Min., 15, 538, 1930.

Clarkeit; $RO \cdot 3UO_3 \cdot 3H_2O$ ($R =$ főleg Na_2); Spruce Pine, N.-Carolina; C. S. Ross, E. P. Henderson, E. Posnjak; Americ. Min., 16, 213—220, 1931.

Curtisit; valósz. $C_{24}H_{18}$; Skaggs Springs, Sonoma County, California; F. E. Wright, E. T. Allen; Americ. Min., 15, 169—173, 1930.

Dehrnit; $7CaO \cdot (Na, K)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot H_2O$; Dehrn, Nassau (keves káliummal = szóda-dehrnit) és Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; Americ. Min., 15, 303—305, 1930.

* Az új fajok vastagabb, az új varietások *vékonyabb* szedéssel. Az új szinonimák nincsenek felvéve.

Deltait; $8\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 321—322, 1930.

Dennisonit; $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 322—324, 1930.

Dickit; $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (a kaolinásványok egyike); Almwch, Anglesey-sziget; C. S. Ross, P. F. Kerr; *Americ. Min.*, 15, 34—39, 1930.

Elbrussit; $\text{AlFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mg}$ -hidroszilikát kevés CaO -dal és alkáliakkal (a nontronit-beidellit csoportba tartozó ásványvarietás); Tschutschur folyó, É.-Kaukázus; I. J. Mickey; *Centralbl. f. Min. etc.*, 1930 A, 293—303; ref.: *Americ. Min.*, 15, 537, 1930.

Englishit; $4\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 328—329, 1930.

Ferroschallerit; $8\text{RO} \cdot \frac{3}{4}\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Mn} : \text{Fe} = 2 : 1$); Franklin Furnace, New Jersey; L. H. Bauer, H. Berman; *Americ. Min.*, 15, 345, 1930.

Fervanit; $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Colorado és Utah; F. L. Hess, E. P. Henderson; *Americ. Min.*, 16, 273—277, 1931.

Gordonit; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 331—333, 1930.

Kanbarait A: $\text{H}_4\text{Al}_2\text{MgSi}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Japán; H. Isobe, T. Watanabe; *Bull. Inst. Phys. & Chem. Research*, 9, 440, *Sci. Papers Inst. Phys. & Chem. Research*, Tokyo, 1930, 13, Abstracts, 40, ref.: *Min. Abstracts*, 4, 501.

(Kramerit); $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; azonos a Probertittel; Kramer district, Kern Co., California; W. T. Schaller; *Paper U. S. Geol. Survey*, 158—I, 139—146, 1930, ref.: *Americ. Min.*, 15, 276, 1930. Először *Americ. Min.*, 13, 453, 1928 említi, de leírása nélkül.)

Krausit; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Borate, S. Bernardino Co., California; W. F. Foshag; *Americ. Min.*, 16, 352—360, 1931.

Landesit; $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{MnO} \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$; Poland, Maine, U.S.A.; H. Berman, F. A. Gonyer; *Americ. Min.*, 15, 384—385, 1930.

Lehiit; $5\text{CaO} \cdot (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 329—331, 1930.

Lewistonit; közel $15\text{CaO} \cdot (\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 326—327, 1930.

Maitlandit; $2(\text{Pb}, \text{Ca})\text{O} \cdot 3\text{ThO}_2 \cdot 4\text{UO}_2 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$; Wodgina, Ny.-Ausztrália; E. S. Simpson; *Proc. Roy. Soc. W. Australia*, 16, 33—35, 1930—31, ref.: *Americ. Min.*, 16, 472, 1931. Régebben (1912) a mackintoshhithoz sorolták.

Maufit; $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Great Dyke, S. Rhodesia; F. E. Keep; *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, 32, 103, 1930, ref.: *Americ. Min.*, 15, 275, 1930.

Millisit; $2\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (közel áll a Wardit-hoz); Fairfield, Utah; E. S. Larsen, E. V. Shannon; *Americ. Min.*, 15, 329, 1930.

Nagatelit; $4\text{RO} \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 6(\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RO} =$ főleg CaO , $\text{R}_2\text{O}_3 =$ főleg ritka földek és Al_2O_3); Nagatejima, Japán; S. Iimori, J. Yoshimura, S. Hata; *Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, Tokyo, 15, No. 285, 83—88, 1931, ref.: *Americ. Min.*, 16, 343, 1931.

Nicolayit; $2(\text{Pb}, \text{Ca})\text{O} \cdot 3\text{ThO}_2 \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$; Wodgina, Ny.-Ausztrália; E. S. Simpson; Journ. Roy. Soc. W. Australia, *16*, 25—40, 1930—31, ref.: Min. Abstracts, *4*, 346—347, Americ. Min., *16*, 409, 1931. Régebben (1912) a thorogummithoz sorolták.

Ramdohrit; $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$; Chocaya la vejja-bánya, Potosi kerület, Bolivia; F. Ahlfeld; Centralbl. f. Min. etc., A, 365—367, 1930, ref.: Americ. Min., *16*, 132, 1931.

Sanidin-anorthoclas (lásd Anorthoclas-sanidin alatt).

Schairerit; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}(\text{F}, \text{Cl})$; Searles Lake, California; W. F. Foshag; Americ. Min., *16*, 133—139, 1931.

Seamanit; $3\text{MnO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Chicagon-bánya, Iron County, Michigan; E. H. Kraus, W. A. Seaman, C. B. Slawson; Americ. Min., *15*, 220—225, 1930.

Serandit; $7 \cdot 5(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O} \cdot 1 \cdot 5(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Rouma sziget (Los szigetek, Francia-Guinea); A. Lacroix; Compt. R. Ac. Sci., Paris, *192*, No. 4, 187—194, 1931, ref.: Americ. Min., *16*, 344, 1931.

(Silicoilmenit); szilikát v. SiO_2 szilárd oldata ilmenitben?; Ilmen-hegys., Ural; P. P. Pilipenko; Mineralnoe Syre, Moskva, 1930, *5*, 981, ref.: Min. Abstr., *4*, 499.)

Sturtit; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$; Broken Hill, Új Déli Wales; T. Hodge Smith; Record Australian Museum, *27*, 410—412, 1930, ref.: Americ. Min., *15*, 537, 1930.

Szóda-dehrnit (lásd Dehrnit alatt).

Zamboninit; $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$; Monti Rossi (Etna); F. S. Starrabba; Boll. Soc. Geol. Ital., *48*, 259—263, 1930, ref.: Americ. Min., *15*, 275, 1930.

Zink-mangán-cummingtonit; $\text{H}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})_7(\text{SiO}_3)_8$; Franklin Furnace, New Jersey; L. H. Bauer, H. Berman; Americ. Min., *15*, 340, 1930.

A stroncium és bárium egymás mellett való meghatározása bromid alakjában.¹

Szebellédy László-tól.

Három év előtt a stroncium és bárium egymás mellett való meghatározására kidolgozott eljárást ismerttettem, mely a két alkáliföldfém bromidjainak abs. isobutylalkohollal való elkülönítésén alapszik. Ezen eljárás segítségével azóta több stroncium- és báriumtartalmú ásvány elemzését végeztük jó eredménnyel. Ujabban *Winkler Lajos* professzor által célszerűsített módszert alkalmazva, következőképen végezzük a meghatározást:²

A kalcium kioldása után visszamaradt stroncium- és báriumnitrátot tartalmazó sóelegyet meleg vízben oldva, 50 cm³-es durván (0.1

¹ Közlemény a Királyi Magyar Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. Kémiai Intézetéből. Igazgató: *Dr. Winkler Lajos* egyet. nyilv. r. tanár.

² Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium von Prof. Dr. L. W. Winkler. 1921. Ferdinand Enke, Stuttgart. *90.* o.

g-nyi pontossággal) lemért súlyú kristályosító csészében vízfürdőn bepárologatjuk. A visszamaradt sóelegyet „pro analysi“ jelzésű tömény hidrogénbromiddal néhányszor beszárítjuk és így a nitrátokat bromidokká alakítjuk. A bromidokat tartalmazó kristályosító csészét óráüveggel befedve az ólomszárítótömbbe³ helyezzük és a sóelegyet 180 C°-on egy óra hosszat szárítjuk. Ezután a félig kihűlt csészébe 10 cm³ (kismennyiségű sóelegy esetében 5 cm³) abs. metilalkoholt öntve a sóelegyet feloldjuk, majd 10 cm³ (kismennyiségű sóelegy esetében 5 cm³) vízmentes isobutylalkoholt adunk hozzá. Az oldatot vízfürdőn addig melegítjük, amíg a metilalkohol teljes mennyisége és az isobutylalkoholnak fele elpárolog, vagyis a hátramaradt folyadék súlya már nem több 4, illetőleg 2 g-nál. Kihűlés után az oldatot igen apró tölcserbe helyezett, isobutylalkohollal megnedvesített, 0·05–0·10 g súlyú vattacsomón keresztül szűrjük és mért súlyú platinátégelyben fogjuk fel; a sóelegy és tölcser kimosására még 5, illetve 2·5 cm³ isobutylalkoholt használunk. A szűredékhez egy csepp hidrogénbromidot adunk, majd szárazra párologatjuk. Ezután a platinátégelyt befedve, kis lánggal kezdődő vörös izzásig hevítjük, miközben a tégely fedelét néhányszor felemeljük, hogy a savgőz elszállhasson és a só megolvadását megfigyelhessük. Mihelyt a tégelyben levő só olvadni kezd, a befedett tégelyt a lángtól elvéve vastag fémlapra helyezzük, ahol két perc alatt teljesen kihűl. Ezután a tégelyt a mérlegre téve, pontosan a lángtól való levételtől számított harmadik perc vége megmérjük. Az üres tégely mérése természetesen ugyanígy történik.

A vattaszűrőn maradt sóra először valamelyes etilalkoholt öntünk, majd meleg vízzel oldva a kristályosító csészébe visszamoszuk és egy csepp hidrogénbromid hozzáadása után ismét szárazra párologatjuk. A sómaradékot azután az előbb leírt módon még kétszer kivonjuk. A talált stronciumbromid súlyából a vele együtt oldódott bárium-bromid nyomok leszámítására annyiszor 0·8 mg-t vonunk le, ahányszor 10 cm³ isobutylalkoholt használtunk a kivonáshoz. A harmadik kivonás után visszamaradt bárium-bromidot vízben oldva egy csepp hidrogénbromid hozzáadása után mért súlyú platinacsészében szárazra párologatjuk, majd ugyanúgy mérjük, mint a stronciumbromidot. A mért bárium-bromid súlyához annyit adunk hozzá, mint amilyen mennyiséget a stronciumbromid súlyából levontunk, azonkívül még egy milligrammot (vesztesség).

A kivont stronciumbromid és a visszamaradt bárium-bromid azonosságáról lángreakcióval győződhetünk meg. Ha a stroncium-bromid mennyisége igen csekély, úgy lángreakcióját az isobutylalkohol által oldott bárium-bromid nyomok zavarják. Ebben az esetben a tégelyben levő sötét sósavval bepárologatva kloriddá alakítjuk, erősen kiszárítjuk és vízmentes etilalkoholt cseppentünk rá, amely csak a stronciumkloridot oldja és az alkoholos oldat tisztájával végezzük a lángreakciót.

A következő kísérleteket *Dózsa Adrienne* ezen eljárás szerint végezte:

³ U. o. 87. o.

Sr Br ₂ számi- tott	Sr Br ₂ talált				Sr Br ₂ talált korri- gálva	Δ mg	Ba Br ₂ számi- tott	Ba Br ₂ talált	Ba Br ₂ talált korri- gálva	Δ mg
	I.	II.	III.	összesen						
0·1033	0·1013	0·0034	0·0016	0·1063	0·1039	+ 0·6	0·0098	0·0062	0·0096	— 0·2
	0·0969	0·0081	0·0011	0·1061	0·1037	+ 0·4		0·0066	0·0100	+ 0·2
K. é.	0·0991	0·0057	0·0013	0·1062	0·1038	+ 0·5	K. é.	0·0064	0·0098	± 0·0
0·0520	0·0420	0·0081	0·0041	0·0542	0·0518	— 0·2	0·0488	0·0455	0·0489	+ 0·1
	0·0461	0·0076	0·0017	0·0554	0·0530	+ 1·0		0·0462	0·0496	+ 0·8
K. é.	0·0440	0·0077	0·0029	0·0548	0·0522	+ 0·4	K. é.	0·0458	0·0492	+ 0·4
0·0104	0·0087	0·0034	0·0009	0·0130	0·0106	+ 0·2	0·0975	0·0943	0·0977	+ 0·2
	0·0091	0·0025	0·0014	0·0130	0·0106	+ 0·2		0·0938	0·0972	— 0·3
K. é.	0·0089	0·0029	0·0011	0·0130	0·0106	+ 0·2	K. é.	0·0940	0·0974	— 0·1

Az új eljárásnak egyik fő előnye, hogy a kivonáskor vissza-
maradó báriumbromid kristályos és ennél fogva vattán keresztül is
szűrhető.

Über die Trennung und Bestimmung des Strontiums und Bariums als Bromid.

Mitteilung aus dem I. Chem. Institut d. Königl. ung. Petrus Pázmány
Universität in Budapest. Professor: Dr. L. W. Winkler.

Es wird eine durch Prof. Dr. L. W. Winkler zweckmässig abgeänderte
Methodik der Trennung und Bestimmung des Strontiums und Bariums als Bromid
beschrieben und eine Reihe von A. Dózsa ausgeführten Beleganalysen mitgeteilt.

Das neue Verfahren hat den Hauptvorteil, dass das beim Auslangen zurück-
gebliebene Bariumbromid kristallinisch und auch durch Watte filtrierbar ist.

L. Szebellédy.

Új segédeszköz a bürettában levő folyadék állásának pontos leolvasására.

Migray Emőd-től.

A térfogatos elemzéseknél nagyon fontos, hogy a titrálásnál
elhasznált folyadék térfogatát pontosan határozzuk meg, vagyis hogy
a bürettában levő folyadék állását pontosan tudjuk leolvasni. Erre a
célra sok mesterfogást és segédeszközt ajánlottak, melyek némelyike
a gyakorlatban jól bevált. (Schellbach-büretta, Bergmann-csíptető,¹
Göckel-irányzék² stb. A különböző úszók a gyakorlatban nem váltak be.³)

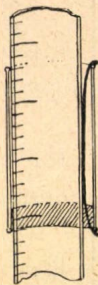
Ezen segédeszközök csak a büretta beosztásának megfelelő folya-
dékmennyiségek leolvasását teszik pontossá, a leírt segédeszközzel
azonban a beosztás törtrészei ($\frac{1}{5}$ vagy $\frac{1}{10}$) is leolvashatók.

¹ Z. angew. Ch. 11. 1898. 853.

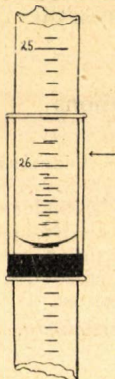
² Ch. Ztg. 27. 1903. 1036.

³ Kreittling: Z. angew. Ch. 13. 1900. 829. és 990. old., továbbá 15. 1902. 4. old.

Ez az új segédeszköz a bürettán fel s le mozgatható „Nonius“, melynek előállítása a következő: A bürettára húzható közönséges üvegcsövön a büretta 0.9 cm^3 -ének megfelelő távolságot 5 vagy 10 egyenlő részre osztjuk és a beosztást folyssavval az üvegbe maratjuk. Ennek megtörténte után az üvegcsövet 10–16 mm-rel a felső és 25–30 mm-rel a legalsó beosztás alatt levágjuk. 2 mm-rel a legalsó beosztás alatt 20 mm széles fekete papírcsíkot ragasztunk az üvegcsőre oly módon, hogy felső széle a cső tengelyére merőleges legyen. Az így elkészített noniust rúgóval, vagy gumicsővel úgy erősítjük a bürettára (1. ábra), hogy a két beosztás egymás felett legyen. A bürettában levő folyadék állását most a következőképen olvassuk le: a noniust a bürettán addig toljuk, míg a meniszkusz legalsó része a nonius legalsó beosztásával egybeesik és a papírcsík felső széle szemünkkel egy síkban van, azaz a papírcsík felső szélét egyenes vonalnak látjuk. Ekkor megnézzük, hogy a büretta melyik beosztása esik egybe a nonius valamelyik



1. ábra.



2. ábra.

beosztásával (csak a tizedeseket leolvassva) és annyi századot adunk a bürettán leolvasott, azon legalsó beosztáshoz, mely még a meniszkusz legalsó része felett van (2. ábrán 26.69 cm^3).

Ha a nonius beosztásánál 5 részre osztottuk a 0.9 cm^3 -nek megfelelő távolságot, úgy 0.02 , ha 10 részre, úgy 0.01 cm^3 pontosságú a leolvasás.

Fontos, hogy a noniuson a beosztások legalább 2 mm-re legyenek egymástól. A fekete csík arra szolgál, hogy a meniszkusz élesen látható legyen. A pontosabb leolvasáshoz nagyítót is lehet használni, mely kis karral a noniusra erősíthető. A nonius előnye, hogy segítségével a folyadék állása a bürettában pontosan leolvasható; hátránya, hogy egyazon nonius csak ritkán használható több bürettánál.

Célszerű egyszerre több egyforma bürettát egy noniussal megrendelni.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1932. évi február hó 23-án és április hó 19-én tartott 255. és 256. ülése.

A 255. ülésen Csűrös Zoltán „Glükózidok és összetett cukrok szintézise“ című előadását tartotta. (Lásd a jelen évfolyam 44. lapján.) Zemplén Géza elnök néhány, az előadásban említett, részletre és a kísérleti nehézségekre világított rá az előadás után.

A 256. ülésen Zechmeister László „Festékviaszok előfordulása és vizsgálata“ című előadásában Cholnoky László-val végzett többéves kutató munkájának eredményeiről számolt be. (Megjelenik e folyóiratban.)

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 3.50 pengő, bolti ára 6 pengő.

SCHMITZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 4 pengő, bolti ára 7 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 4.50 pengő, bolti ára 8 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő, bolti ára 5 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 3.50 pengő, bolti ára 6 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 4.50 pengő, bolti ára 8 pengő.

A Magyar Chemiai Folyóirat
XXXVII—XXXVIII. évfolyamának
melléklete

A KOLLOIDOK TERMÉSZETTUDOMÁNYI JELENTŐSÉGE

Írta

Dr. Buzágh Aladár
egyet. m. tanár

A könyvet megkapják a Kir. Magyar Természettudományi Társulat mindazon tagjai, akik az 1931. és 1932. évekre a Magy. Chemiai Folyóíratra előfizettek vagy átalányt fizettek.

ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK
TÁMOGATÁSÁRA
ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ
EGYETEMI TANÁR

I. kötet:

Alapismeretek. — Nyílt szénláncú vegyületek.

Terjedelme 254 oldal. Bolti ára 15 pengő.

II. kötet:

Gyűrűs és ismeretlen szerkezetű anyagok.

Terjedelme 324 oldal. Bolti ára 15 pengő.

Szakosztályunk tagjai és folyóiratunk olvasói bármelyik kötetet kedvezményes áron 12 P-ért, az egész munkát 30 P helyett 24 P-ért tetszőleges példányszámban portómentesen kaphják, ha az összeget postautalványon beküldik az *Egyetemi Chemiai Intézet Pécs* (nem a szerző) címére.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE VARGA JÓZSEF 'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1932. JÚLIUS—DECEMBER

XXXVIII. ÉVFOLYAM. 7—12. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1932

TARTALOM.

	Oldal
<i>Zechmcister László és vitéz Cholnoky László: Festékviaszok előfordulása és vizsgálata</i>	85
— Vorkommen und Untersuchung von Farbwachsen	95
<i>Náray-Szabó István és Szabó Zoltán: Jód visszanyerése maradékokból</i>	95
— Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen	98
<i>Lengyel Béla: Az elektromos kettős réteg I. A kettős réteg termodinamikája</i>	98
— Die elektrische Doppelschicht I.	110
<i>Erdey-Grúz Tibor: Az elektromos kettős réteg II. A kettős réteg szerkezete</i>	111
— Die elektrische Doppelschicht II.	122
<i>Bicskei József: Egy új súlybűretta ismertetése</i>	123
<i>Pap Lajos: Poralakú lisztjavító anyagok kimutatása</i>	123
— Nachweis der pulverförmigen Backhilfsmittel	129
<i>Tóth Géza: Vizsgálatok pálinkáknak katalizátorokkal való mesterséges érleléséről</i>	129
— Untersuchungen über das künstliche Altern von Branntweinen mit Hilfe von Katalysatoren	134
<i>Gedeon Tihamér: A magyar bauxit járulékos elegyrészeiről</i>	134
— Über die akzessorischen Gemengteile des ungarischen Bauxits	140
<i>Vavrinecz Gábor: Ásványelemzések</i>	140
— Mineralanalysen	144
<i>Kőszegi Dénes: Milyen mangánvegyületté oxidálódik a mangánhidroxid?</i>	145
— Was für eine Manganverbindung entsteht bei der Oxydation des Manganhydroxyds?	149
<i>Tauber Márta: Adatok a platina katalizátor ismeretéhez</i>	150
Könyvismertetés	157
Jelentés a szakosztály 257., 258. és 259. üléséről.	157



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSERE

XXXVIII. KÖTET.

1932. JULIUS—DECEMBER

7—12. FÜZET.

Festékviaszok előfordulása és vizsgálata.

Zechmeister László és vitéz Cholnoky László-tól.

— A pécsi egyetem chemiai intézetében készült dolgozat.¹ —

Bevezetés.

A szerves chemia és talán minden más kísérleti szak történetére jellemző tapasztalat, hogy a fejlődés nem a lassan és folyamatosan emelkedő görbe képét mutatja, hanem szabálytalan időközökben, szinte meglepetésszerűen bekövetkező lökések sorozatából áll. Valamely speciális tudásterület továbbfejlődésének kétségtelenül megvannak a maga kísérleti előfeltételei, azonban ezeknek összegyűlemlése s az irodalomban való rögzítése önmagában még nem nyújt biztosítékot a közeli jövőben bekövetkezendő haladásra. Az adatokkal és számokkal tárgyilagosan jellemezhető előfeltételeken kívül szükséges az a kormányozhatatlan és nehezen körülírható lélektani tényező is, amelyet egyes kutatók érdeklődésének, majd — a fejlődési folyamat magasabbrendű időszakában — a tudományos közvélemény érdeklődésének lehet nevezni.

Ez az általános eszmemenet szinte magától adódott a jelen közlemény bevezetéséül, mert a növényi életben kétségtelenül fontos, de még ismeretlen szerepet játszó *carotinoid festékek* (s köztük a festékviaszok) vizsgálata valósággal iskolapéldáját képezi a lökésszerűen történő előrehaladásnak.

Körülbelül egy évszázaddal ezelőtt irányult *Berzelius*, majd más tudósok figyelme a sárga és vörös növényi pigmenteknek egy sajátos osztályára, melyeket a vízben való oldhatatlanság, de zsírokban való oldhatóság jellemez, nemkülönben az együttes előfordulás zsírokkal, viaszokkal és phytosterineekkel, végül pedig a szép, sötétkék kénsav-reakció, *Marquart*-nak 1835-ben, sárga szirmokon tett megfigyelése szerint.² Több évtizeden át rendkívül sok botanikai, mikrochemiai és spektroszkópiai adat gyűlt e téren össze, anélkül, hogy mélyebben járó vegyi tanulmányokra került volna sor.

A szétforgácsolt munkát lökésszerűen a szabatos chemiai kutatás irányába terelik és sebességét megsokszorozzák *Willstätter* kísérletei, aki több munkatársával együtt kidolgozza a legfontosabb carotinoidok

¹ Előadás a szakosztálynak 1932. április 19. iki ülésén.

² *L. Marquart*, Die Farben der Blüten — eine chemisch-physiologische Abhandlung. Bonn (1835).

kristályos állapotban való előállításának módszereit s végleg megállapítja a carotin $C_{40}H_{56}$, xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$, lycopin $C_{40}H_{56}$, lutein $C_{40}H_{56}O_2$ és fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$ tapasztalati képletét.³ Növényélettani szempontból különösen fontos eredménye, hogy a friss falevéiben a zöld chlorophyllon kívül két sárga festék, a sárgarépa jellemző carotin, továbbá a xanthophyll is előfordul és pedig — nyilván mélyebb okoknál fogva — állandó súlyarányban egymással s a chlorophyllal. A természet évről-évre hatalmas tömegekben építi őket fel: tavasszal, amidőn szemünk előtt megy végbe a chlorophyll-szintézis, a zöld szín által leplezve, de nem kisebb arányokban képződik világsszerte a carotin és a xanthophyll.

Willstätter 1905-től 1913-ig foglalkozott a carotinoid festékek vizsgálatával, azután más problémák, először az asszimiláció kérdése, majd az enzyme mélyebb tanulmányozására szolgáló módszerek kidolgozása kötötték le e nagy természetkutató érdeklődését. Az ifjabb nemzedékre jól körülhatárolt, de szerkezetileg teljesen kidolgozatlan állapotban maradt a carotinok területe, azonban a munka egy időre mégis ellanyhult, aminek valószínűleg kettős oka van: Egyrészt a szerkezeti képlet felderítésére szolgáló, bevett módszerek ezen a téren csődöt mondtak, másfelől pedig az említett néhány festék teljesen különálló helyet foglalt el a szerves chemia kiterjedt rendszerében, anélkül, hogy hidat lehetett volna verni köztük és más természetes vegyület-osztályok között.

Csak néhány évvel ezelőtt bukkannak fel az irodalomban új irányú megfigyelések, jellemző módon, egyszerre több oldalról és 1928 óta ismét a carotinoidok felé irányul a kísérletezők növekvő számának figyelme.

A carotinoidok szerkezeti vonásai.

A pécsi egyetemen végzett kísérletek szerint, a zöld levél két sárga festéke rendkívül nagymennyiségű, katalitikusan gerjesztett hidrogén-gáz elnyelésére képes: nem kevesebb, mint 11 molekula hidrogént köt meg és szintelen, paraffinszerű anyaggá alakul át.⁴ Tőlünk függetlenül Karrer és Salomon⁵ (Zürichben) ugyanezt tapasztalta a crocetinnél, a sáfrány szép festékénél; a megkötött hidrogén-molekulák száma ebben az esetben hét. Mindkét hidrálás menete világosan mutatta, hogy a molekula *hosszú, konjugált kettőskötések-ből álló rendszert* tartalmaz, továbbá hogy e pigmentek, ellentétben a benzol-sorba tartozó nagyszámú mesterséges festékekkel, a *nyílt láncú vegyületek* közé tartoznak. Pontosabban szólva, csak a crocetin alifás teljesen, a carotin és xanthophyll két gyűrűt is tartalmaz, de az utóbbiban résztvevő szénatomok száma a 40 C-nek csak kis részét képezi.

Ennyire hosszú kettőskötés-rendszereket a szerves chemia addig nem ismert, azonban szerencsére, egyidejűleg a vázolt vizsgálatokkal

³ Összefoglaló mű: R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin (1913).

⁴ Ber. d. d. Chem. Ges. **61**, 566 (1928).

⁵ Helvet. chim. Acta **11**, 513 és 711 (1928).

jelent meg *Kuhn* és *Winterstein* fontos értekezése,⁶ mely hasonló szerkezeti elven alapuló, szintén rendkívüli mértékben telítetlen szintetikus vegyületek felépítésére közöl módszereket. A műtermékek mintául szolgáltak a természetes pigmentek tanulmányozásánál és végül a kétféle eredetű festékeket a *poly-en*-ek gyűjtőneve alá lehetett vonni, az igen hosszú, megszakítatlan, nyílt láncban helyet foglaló konjugált aethylen-kötések alapján, melyek a szín okozói.

A további kísérletek részleteire nem terjeszkedhetünk ki,⁷ csupán összefoglalóan megemlítjük, hogy a carotinoidok sorába ma a *táblázatba* foglalt természetes pigmentek tartoznak. Legjobban elterjedt alosztályokban mindig 40 C-atomot találunk, míg egy inkább különleges festékekből álló második vegyület-család 40-nél kevesebb szénatomot tartalmaz. Az elsőik közt helyet foglal két szénhidrogén is, a carotin és a lycopin, a többiek valamennyien oxigén-tartalmúak. A kettőskötések száma 7, 9, 11 vagy 13.

Táblázat.

A carotinoid festékek áttekintése.

Alosztály	Szénhidrogének	O-tartalmú vegyületek
Szorosan vett carotinoidok (40 C-atommal):	Carotin $C_{40}H_{56}$ Lycopin $C_{40}H_{56}$	Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ Lutein $C_{40}H_{56}O_2$ Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$
40 C-atomnál kevesebbet tartalmazó festékek	—	Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$ Bixin $C_{25}H_{30}O_4$ Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$ Azafrin $C_{28}H_{40}O_4$

Néhány előfordulásuk:

Carotin: sárgarépa, zöld növényrészek, számos virág és gyümölcs.

Lycopin: paradicsom, vad bogyók, görögdinnye, körömvirág.

Xanthophyll: zöld növényrészek, sárga virágok.

Lutein: zöld növényrészek, sárga virágok (napraforgó), tojássárga.

Zeaxanthin: kukorica, maghékak, némely bogyó.

Violaxanthin: sárga viola szirma.

Taraxanthin: gyermekláncfű virága.

Fucoxanthin: tengeri barna algák.

Capsanthin: érett paprikaacső bőre, japán paprika.

Bixin; Orlean nevű drog.

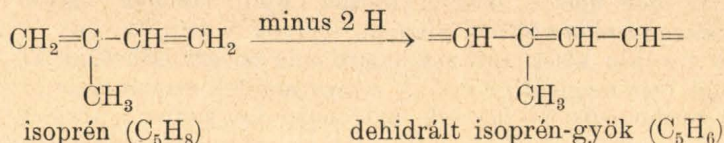
Crocetin: sáfrány.

Azafrin: azafranillo-gyökér (Dél-Amerika).

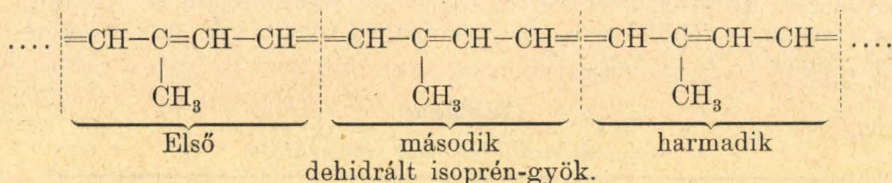
⁶ Helvet. chim. Acta **11**, 87, 116, 123 és 144 (1928).

⁷ Részletesen tájékoztat: *L. Zechmeister*, Carotinoide höherer Pflanzen (I. *G. Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse, III. kötet, Berlin, 1932).

Feltűnhetik, hogy a táblázatba foglalt vegyületeknél (egy kivétellel) a szénatomok száma 5-nek többszöröse, ami ép úgy, mint a terpének körében, az *isoprén*-nel C_5H_8 való szoros összefüggésre vall. Mai tudásunk szerint, a hosszú konjugált rendszerek felépítésének legalább is egyik útja isoprénből való hidrogén-elvonással kezdődik.



amit több dehidrált isoprén-csoport egyesülése követ:



Különösen *Kuhn*,⁸ továbbá *Karrer*⁹ és munkatársaik bizonyították be, hogy a carotinoidok szénláncá tényleg erősen elágazott, amennyiben a telítetlen rendszernek általában minden 5-ik C-atomja methyl-oldalláncot visel. *Az alifás jelleg, a dehidrált isoprén-gyökök és ennek folytán a konjugált kettőskötések szakadatlan ismétlődése és a methyl-oldalláncok helyzete adja a természetes polyen-festékek sajátos jellegét.*

A telítetlen rendszer két végét másfajta csoport szokta lezárni, pl. carboxylok a crocetin, jonon-gyűrűk a carotin esetében (l. 89. old.).

Carotinoidok előfordulása a természetben.

A tisztán előállított carotinoidok szerkezetének tanulmányozása az utóbbi évek folyamán rendkívüli mértékben mélyítette ismereteinket, de evvel a munkairánnyal párhuzamosan halad a terület állandó szélesítése is, t. i. a növényvilág rendszeres, preparatív átvizsgálása polyen-festékek szempontjából. E programm keretén belül célul tűztük ki, hogy a délmagyarországi flóra sok képviselőjéből kivonjuk és tiszta állapotban előállítsuk a festéket. A kísérletek nemcsak az egyes carotinoidok elterjedtségének határát kívánták a lehetőség szerint megállapítani, hanem avval a reménnyel is kecsegtettek, hogy talán sikerülni fog valamely egészen új festéktypust fellelnünk, amelynek alkatarávilágíthat más vegyület-osztályokkal való összefüggésre és a carotinoidok élettani szerepére.

Reményeink azonban négy évi munka folyamán sem váltak valóra. Éppen ellenkezőleg: mindig nagyobb és nagyobb határozott-

⁸ *Kuhn*, *Winterstein* und *Karlovit*z, *Helvet. chim. Acta* **12**, 64 (1929). — *Kuhn* und *L'Orsa*, *Ber. d. d. chem. Ges.* **64**, 1732 (1931); *Zeitschr. f. angew. Chem.* **44**, 847 (1931).

⁹ *Karrer*, *Helfenstein*, *Wehrli* und *Wettstein*, *Helvet. chim. Acta* **13**, 1084 (1930). — L. az 5. jegyzetet is.

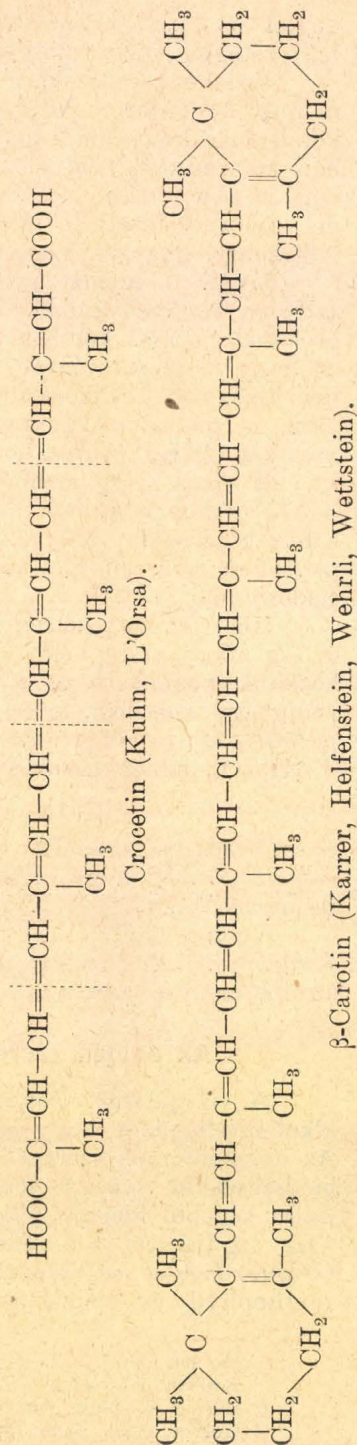
sággal bontakozott ki az a tény, hogy amilyen bőkezűen bánik a természet sárga pigmentekkel a mennyiséget illetően, annyira fukar a festék-típusok megalkotásánál. A legkülönbözőbb növényeknek gyakran egészen eltérő élettani rendeltetésű szervei a táblázatban felsorolt, néhány, főleg 40 C-atomos festék valamelyikét tartalmazzák, esetleg többet is egyszerre, jellemző arány szerint.

A paprika (capsicum annuum) főfestékét, a capsanthint a sárgarépa (daucus carota) jellemző pigmentje, a carotin és azonkívül a kukoricában (zea mays) *Karrer* által felfedezett zeaxanthin kíséri. A papsapka (evonymus europaeus) maghéjából ugyanezen kukoricafesték volt kivonható. Az érett paradicsomra (lycopersicon esculentum) jellemző lycopint megtaláltuk több vadontermő növény, pl. az erdei szulák (taurus communis) és az édes-keserű csucsor (solanum dulcamara) bogyóiban. A görögdinnye (cucumis citrullus) húsa lycopint (paradicsomfesték) és carotint (sárgarépa-festék) tartalmaz, végül a kertekben díszlő körömvirág (calendula officinalis) szép barnás szirmában egyaránt felépül a paradicsomfesték (lycopin), a sárgarépa-jellemző carotin és a sárga violában (viola tricolor) előforduló *Kuhn*-féle violaxanthin.¹⁰

A lycium-bogyóból nyert festékek.

Carotinoidok leválasztására kétféle módszer alakult ki. Egyszerű esetben kedvező a színtelen társanyagok mennyisége és jellege, úgyhogy vegyi beavatkozásra nincsen szükség, hanem célszerűen irányított mechanikai műveletek (kivonás, átcsapás, frakcionálás) biztosan elvezetnek a kristályos festékhez. Gyakran azonban oly magas a zsír-, illetve viasztartalom, hogy az oldatba kerül s meggátolja a festék kikristályosodását. Ilyen esetekben már régóta alkalmazzák az *elszappanosítási módszert*, pl. napokon át tömény methyllalkoholos káli felett

¹⁰ Részletes irodalmi adatokat illetőleg l. a 7. jegyzetet.

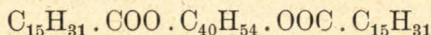


tartják az éteres kivonatot, majd leeresztvén a lúgot, a jól kimosott felső réteggel, mely zavaró termékektől most mentes, dolgoznak tovább.

Érdekes eredményre vezetett a kétféle eljárás alkalmazása a nálunk vadontermő *ördögcérna* (semfűsemfa, *lycium halimifolium*) korallvörös bogyóira. Lipoid-tartalmuk oly csekély, hogy lúgos hidrolízis alkalmazása nem szükséges. A kristályos festék levált és azonos volt az akkor még teljesen felderítetlen *physalien*-nel, amelyet röviddel azelőtt fedezett fel *Kuhn* és *Wiegand*¹¹ a zsidócserecsere (physalis Alkekengi, physalis Franchetti) bogyójában és kelyhében.

Evvel a *lycium* problémája megoldottnak látszott, minthogy azonban nyersanyagunk még nem fogyott ki, elvégeztük egy új próbával a lúgos kezelést is. A festék így is szépen kikristályosodott, de nagy meglepetésünkre ezúttal nem *physalien* volt, hanem azonosnak bizonyult a kukoricából nyert *zeaxanthin*-nal,¹² de amellett teljesen a *physalien* spektrumát mutatta. Minthogy a festéktermelés mindkét eljárás szerint közel áll az elméletihez, két festék jelenléte ki volt zárva s így nem maradt más hátra, mint feltételezni, hogy a bogyó csakis physalient tartalmaz, mely egy *eddig ismeretlen festék-typus* képviselője. Míg a közönséges carotinoidok lúgállóak, addig a *physalien* mélyebb változást szenved alkáli hatására, aminek lényege felderítendő volt.

Nem lehetett kétséges, hogy mi módon kell a kísérletet folytatni. A lúg alkalmazása nélkül nyert tiszta festéket metylalkoholos kálival kezeltük; kvantitatív zeaxanthin képződött, a hasadás másik termékeké pedig egy szintelen, kristályos, telített anyag jelent meg, amelyben *palmitinsav*-ra ismertünk. A mennyiségi arány szerint a *physalien* ($C_{72}H_{116}O_4$, molekulasúly 1044), a *zeaxanthin dipalmitinsavas estere*:



és az évtizedekkel ezelőtt vitatott, de kísérleti lehetőségek híján később elejtett kérdés, hogy előfordulnak-e vegyileg kötött carotinoidok a természetben, megoldást nyert.

Velünk pontosan egyidejűleg jelent meg *Kuhn*, *Winterstein* és *Kaufmann*¹³ értekezése, akik physalis-bogyóból kiindulva, ugyannerre az eredményre jutnak.

Az oxigén szerepe a természetes polyenekben.

A vizsgálatok világosan mutatják, hogy a zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ alkohol-jellegű és hogy mindkét oxigénje hidroxilban foglal helyet. Az oxigénatomok szerepe sokáig homályban maradt, mert a bevett módszerekkel sehoggy sem sikerült hidroxil-csoportokat kimutatni. Azért régebbi szerzők éterszerű kötést tételeztek fel a xanthophyllban. Csak legújában bizonyította be *Karrer*, *Helfenstein* és *Wehrli*,¹⁴ *Grignard*-oldat segítségével, *Zerewitinoff* módszere szerint, hogy a xanthophyll és izomérjei két aktív hidrogénatomot tartalmaznak.

¹¹ Helvet. chim. Acta **12**, 499 (1929).

¹² *Karrer*, *Salomon* und *Wehrli*, Helvet. chim. Acta **12**, 790 (1930).

¹³ Ber. d. d. chem. Ges. **63**, 1489 (1930).

¹⁴ Helvet. chim. Acta **13**, 87 (1930).

Tisztán analitikai téren mozgó eredményeiket kiegészíti és alátámasztja a zeaxanthin-palmitat fellelése a természetben.

A vázolt, továbbá itt nem részletezhető egyéb vizsgálatok alapján ma már tájékozva vagyunk az *oxigén kötési módjáról* a legfontosabb carotinoidokban. A táblázat festékei közül, számos kutató munkájának eredményeképen:

2-értékű alkoholok: xanthophyll, lutein, zeaxanthin és capsanthin (az utóbbiban egy oxigén-atom szerepe ismeretlen),

4-értékű alkoholok: violaxanthin és taraxanthin,

legalább 4-értékű alkohol: a fucoxanthin (két oxigén-atom szerepe még nincsen tisztázva),

dicarbonsavak: bixin és crocetin (a bixinben az egyik carboxyl methylester alakjában van jelen),

dioxy-monocarbonsav: az azafrin, mely átmenetet képez a xanthophyll- és a bixin-typus között.

A carotinoidok mikrochemiai kimutatásának bírálata.

A fenti adatok szerint, egész sorozat carotinoidra fennáll tehát az ester alakjában való előfordulás lehetősége. Ha ebből a szempontból vizsgáljuk régebbi szerzők eredményeit, azonnal kitűnik, hogy a megfigyelések egész sokasága revízióra szorul. Carotinoidok mikrochemiai kimutatása *Molisch*¹⁵ szerint úgy végzendő, hogy a növényrészlet alkoholos lúggal hozzuk érintkezésbe és megfigyeljük az egy idő múlva kikristályosodott festék színét és alakját. Minden régebbi vizsgáló hallgatólag feltételezte, hogy az alkáli szerepe csakis a (színtelen) zsírok és viaszok elszappanosításában áll, melyek a szövetekben felépült carotinoidot kolloid-oldatban tartják. Az eszmemenet azonban csakis szabadon előforduló festékre nézve helyes, míg ha zsírsavas ester van jelen, úgy annak hidrolizise párhuzamosan halad a közönséges zsírok hasadásával és a nyert készítmény nem az eredeti pigment lesz, hanem annak csupán alkoholos komponense. Esetleg lúg alkalmazása nélkül is félrevezethet a kísérlet, ha hosszabb állásnál zsírbontó enzimek működnek a kivonatban.

Közismert tapasztalat az is, hogy ugyanazon növényi szerv mikroszkópiai és makrochemiai vizsgálata gyakran eltérő eredményt ad, oly értelemben, hogy a nagybani preparatív feldolgozás eredménye egyszerűbb. Ha a *Molisch*-féle módszernél nem hatott még az alkáli teljesen, úgy lehetséges, hogy az eredeti festékester és a zsírsavtól már mentes anyag elegye kristályosodik ki. Viszont többféle ester is előfordulhat és a mikroszkóp alatt észlelhető, míg lúgos kezelés elhomályosítja az egyes esterek közti különbségeket és egyetlen festék, t. i. a közös alkoholos rész elkülönítésére vezet.

Tulajdonképeni festékviaszok.

Az utóbbi lehetőséggel szorosan összefügg a *paprikafesték* állapota. A capsanthint régebben lúgos hidrolízis útján állítottuk elő, figyelembe véve a paprikabőr magas lipoidtartalmát.¹⁶ A lycium-

¹⁵ Mikrochemie der Pflanze. Jena (1923).

¹⁶ Liebig's Annalen d. Chem. 454, 54 (1927).

bogyón tett tapasztalatok után érdemesnek látszott azonban, az eddiginél sokkal nagyobb munkát fordítani annak a célnak az elérésére, hogy a festéknek legalább egy részét kinyerjük vegyi beavatkozás nélkül. Itt nem részletezhető úton ez sikerült is. Az új készítmény a capsanthinnál alacsonyabban olvadó, viaszállagú, vörös tükéből áll, amelyek szintelen kísérő anyagoktól mentesek és azonnal elárulják ester-szerkezetüket a lúgos kezelésnél; az utóbbinak közönséges capsanthin és szintelen sav a terméke.

Nem kételkedtünk abban, hogy a physalien analogonjával, tehát palmitinsavas capsanthin-esterrel van dolgunk, azonban a nyert sav nem volt palmitinsav és általában egyetlen más savval sem bizonyult azonosnak. Hosszabb próbálkozás után be kellett látnunk, hogy a készítmény nem egységes. Ezért nagyobb mennyiségű anyagból mindenekelőtt szétválasztottuk *Farnsteiner*¹⁷ módszere szerint (ólom-acetát és benzol segítségével) a telített és telítetlen savakat. Az utóbbi frakcióból *olajsav*-at nyertünk, mely az egész savmennyiségnek mintegy 50%-át teszi, a telített savak frakcionálása pedig szintén analizis-tiszta *palmitin*-, *myristin*- és *carnaubasav* elkülönítésére vezetett; amellet *stearinsav* is kimutatható.

A vörösszínű, kristályos capsanthinester-készítmény tehát nem egységes vegyület, hanem capsanthin-oleat, -myristat, -palmitat, -stearat és -carnaubat elegye. Amíg tehát a lycium- vagy physalis-bogyó pigmentje csak egy esterből áll, a *paprikavörös, úgyyszólván kémiai-technikai értelemben, festékviasz*-nak tekintendő. A paprikabőrben nagymennyiségű, szintelen zsíryanag kíséri, érdekes volt azért a festék-ester anyalúgjának felhasználásával megvizsgálni, hogy a szintelen lipid felépítésében mely zsírsavak vesznek részt. Az eredmény pontosan ugyanaz volt, mint a festékviasznál: olaj-, myristin-, palmitin-, stearin- és carnaubasav.

Az érett paprika össz-lipoidja a sav-komponenseket illetőleg teljesen a növényi zsírok szokásos képét mutatja, azonban az alkohol-komponensek közt nemcsak glicerín és egyértékű viasz alkohol, hanem polyen-alkohol (capsanthin) is szerepel, amely vegyi jellegére nézve bizonyos tekintetben átmenetet képez a glicerín és pl. a myricyl-alkohol között: az elsővel az alkoholos jelleg többértékűsége közös, a másodikkal a magas molekulásúly.

Összefüggések szintelen lipidok és festékviaszok között.

Nem véletlenül alapul tehát a carotinoidok és zsírok-viaszok együttes előfordulása, amelyet egy évszázadon át annyiszor megfigyeltek, hogy a carotint és rokonait a *lipochromok* vagy chromolipoidok (tehát zsírfestékek) közé sorozták. A közös előfordulás itt is, mint annyi más helyen a növénychemia terén, analog szerkezetre, a bioszintézis közös útjára vall.

A polyen-viaszokkal bizonyos tekintetben analog termékek után kutatva a már ismert vegyületek között, nem kell nagyon messzire mennünk, hanem megállhatunk mindjárt a carotinoidok univerzális

¹⁷ Zeitschr. Nahrungs Genussm. 1, 390 (1898). — A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. Bd. I. Berlin (1925).

lelőhelyénél, a zöld levélnél. *Willstätter*,¹⁸ hidrolizisnek vetve alá a chlorophyllt, methylalkohol és a zöld chlorophyll-komponens mellett egy szintelen, magas molekulasúlyú alkoholt nyert, a *phytol*-t $C_{20}H_{39} \cdot OH$, mely a chlorophyll egyik carboxyljához van kötve és mint ester fordul elő az eredeti pigmentben. Legújában sikerült csak *F. G. Fischer*-nek lebontás és szintézis útján a *phytol* szerkezeti képletét¹⁹ felállítania:

A phytol $C_{20}H_{40}O$ szénatomjainak száma 5-tel osztható és minden 5-ik szénatomból methyl-oldallánc ágazik el. Amíg a carotinoidok a *dehydrált* isoprén származékai, addig a phytol csaknem teljesen *hydrált* isoprénekből vezethető le.

Mindezeket tekintetbe véve, eddig különálló, nagy vegyület-családok közös szempont alá kerülnek. *A természet u. i. a következő három lipid-típust építi fel:*

1. Színtelen alkoholokat színtelen savakkal esterifikál: így képződnek a közönséges zsírok és viaszok, továbbá a lecithinek.

2. Színtelen alkoholt színes sárvával kapcsol össze:
az eredmény chlorophyll.

3. Színes alkoholt szintelen savval hoz összekötésbe: így épülnek fel a festékviaszok.

A színtelen zsírok és viaszok szénváza rendszerint elágazatlan, a chlorophyllban a sav-rész elágazott (sőt gyűrűs) és az alkohol-komponens, a phytol is az, végül a festékviasz elágazott alkohol-részt és elágazatlan savkomponenst tartalmaz. A chlorophyll és a festékviaszok közös szerkezetét elve: *festék esterifikálása színtelen növényi anyaggal.*

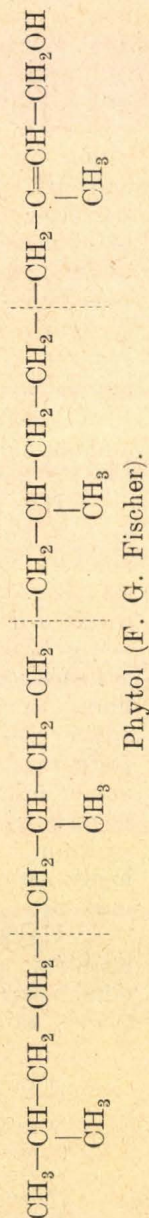
A festékviaszoknak a zsírokkal való szoros összefüggését könnyű bemutatni: amidőn a capsanthin-összestert (elszappanosítás nélkül) platinával és hidrogénnel kezeltük, néhány perc alatt megtörtént a gázfelvétel, teljesen eltűnt a szín és fehér viaszt nyertünk, amelynek állandói a zsír-chemia általános módszerei szerint megállapíthatók és mely az elszappanosításnál szintelen alkoholra és szintelen savra bomlik. E redukció a technikai zsír-keményítés analogonja, azonban itt csak kisebb részt fogyasztja el a hidrogénnek a titeltelen sav-tartalom, fő-tömegét a kettős kötésekben rendkívül gazdag polyen-alkohol, a capsanthin veszi igénybe.

Növényélettani vonatkozások.

Lehetséges, hogy a fordított folyamat is lejátszódik a természetben a carotinoidok bioszintézisének. Talán helyenként először phytol épül fel, amelynek egy részét a chlorophyll carboxylja fogja el, a többi pedig hidrogént veszítve, színes carotinoiddák dehidrálódik, anélkül,

¹⁸ L. a 3. jegyzetet.

¹⁹ Liebig's Annalen d. Chem. 464, 69 (1928).



hogy szénvázának általános képe megváltoznék. Hogy dehidrálnai folyamatok tényleg szerepet játszanak a festékszintézis utolsó szakában, az következik abból a megfigyelésből, hogy az érő paprika, paradicsom, szulákbogyó stb. megvörösödése elmarad, ha a levegő kizárásával, széndioxid alatt tartjuk a gyümölcsöt. Viszont különösen gyors a festék-szintézis a túvel összeszurkált paprikabőrben, a levegőn.²⁰

A *pigmentképződés részletei* még ismeretlenek, csak szórványos megfigyelések találhatók az irodalomban, melyek közül érdemes néhányat felemlíteni.

Sajátságos, hogy a zöld paprika, mely chlorophyll mellett carotint és xanthophyllt tartalmaz, először kifehéredik, azután ismét megvörösödés következik be; tehát a polyen-festék elpusztul, majd ismeretlen okból újra képződik. Hasonlóak a viszonyok a paradicsom érésénél is.²¹ *Smith* és *Smith*²² szerint azonban az érés előtt fekete szövetbe burkolt paradicsom átugorja a zöld fázist és fehéren érik, majd vörös lesz. *Duggar*²³ pedig megfigyelte, hogy a világosságon termelt paradicsom egyáltalán nem vörösödik meg, ha a levegő hőmérséklete tartósan meghaladja a 30°-ot, hanem ilyenkor a vörös lycopin helyett egy flavonszerű, sárga pigment jelenik meg. *Euler*, *Karrer*, *Krauss* és *Walker*²⁴ ezt úgy magyarázza, hogy a festékképzésben egy enzim vesz részt, amelynek hő-optimuma 30° alatt van.

Ezekből látható, hogy itt tág tér nyílik a további kísérletezésre, aminek folyamán főleg a levegő, a fény, a hőmérséklet és enzimek hatását kell majd rendszeres vizsgálat alá venni.

Ha már az egyszerű carotinoidok természetes képződésének menete homályban van, úgy még inkább áll ez a festékviaszokéra, amelyek keletkezéséhez legalább egy lépés szükséges még: az ester-szintézis. Elképzelhetjük, hogy a szövetekben felépülő zsírsavak egy részét a glicerín és szintelen viaszalkoholok foglalják le, másik részét pedig hidroxil-tartalmú carotinoidok, de nincs kizárva az sem, hogy a festékviaszok bizonyos esetekben közbeneső termékei a közönséges lipoid-szintézisnek és hogy enzimatisz áteterifikálás útján továbbadják zsírsavkészletüket szintelen alkoholoknak. Érdekes, hogy a festékviasz képződése sok esetben teljesen elmarad. amidőn pedig ennek minden előfeltétele látszólag megvan. Így *Tuzson Pál* úrral végzett kísérletek szerint²⁵ a papsapka maghéjában előforduló zeaxanthin, annak ellenére, hogy a drog egész különösen zsírdús, nem képez estert, hanem szabadon található. Itt tehát hiányzik vagy nem működik az esterképzéshez szükséges berendezés.

Ugyanez az eset áll fenn *Kuhn* és *Brockmann*²⁶ szerint a zöld levélben, ahol a xanthophyll esterifikálatlan. Azonban a sárguló és elhaló őszi lombban nagy sebességgel megindul a szintézis és a természet minden ősszel sok ezer tonnányi festékviaszt hoz létre. E fon-

²⁰ Liebig's Annalen d. Chem. **465**, 288 (1928).

²¹ *Lubimenko*, Mém. Acad. Pétrógrad, [8], **33**, Nr. 12 (1926) [orosz nyelven].

²² Plant Physiol. **6**, 265 (1931).

²³ Washington Univers. Stud. **1**, 22 (1913).

²⁴ Helvet. chim. Acta **14**, 154 (1931).

²⁵ Zeitschr. f. physiol. Chem., **196**, 199 (1931).

²⁶ Zeitschr. f. physiol. Chem. **206**, 41 (1932).

tos jelenség oka szintén ismeretlen. Lehetséges, hogy esterifikáló enzimhatás jut érvényre azért, hogy az enzimet addig gátló anyag a levél elhalásánál elpusztul. Vagy talán szintelen lipoidok előrehaladó hasadása útján annyira megnő a diszponibilis zsírsavmennyiség, hogy a festékviasz képződésének esélye javul. Mindenesetre szoros kémiai szükségességgnek kell fennállnia, tekintve a folyamatnak mennyiségileg hatalmas méreteit.

Sokféle bizonytalanság, kétely és sötétben való tapogatódzás ellenére is hangsúlyoznunk kell, hogy a növényi anyagok származásának és kölcsönös átalakulásának vizsgálata végső elemzésben egyszerűbb és élesebben meghatározható cél felé tör, mint hasonló tanulmányok az állati szervezetre vonatkozólag. Ott a test nagy laboratóriumába rendkívül bonyolult összetételű tápanyag lép be, míg a növényi asszimiláció a képzelhető legegyszerűbb organikus vegyületből, a széndioxidból indul ki. Számtalan szerves termék családfájának ez az oxid az utolsó őse és hálás feladat nemcsak visszafelé követni a szénvegyületek származását, hanem keresztben is összeköttetést létesíteni az egyes családtagok között.

Miután a polyenek és a terpének közti viszony már korábban beigazolódott, a carotinoid festékek és a közönséges zsírok-viaszok közti genetikus összefüggés bizonyítása volt a jelen közlemény főcélja. Hat évre terjedő kísérleteinken végigtekintve, úgy érzem, hogy mindössze egy vékony cérnaszálal sikerült húznunk két hatalmas oszlop között. A carotinoidok oszlopát *Willstätter* alapozta meg, a zsír-chemia oszlopa pedig *Chevreul* óta számos kitűnő tudós fáradozásából épült fel. A mi eszmemenetünk csupán az ő gondolataik variálása. Már *Kekulé* mondotta: „Abszolút újat még nem gondolt senki, biztosan nem a kemiában. Mindnyáján elődeink vállán állunk, csoda-e ha távolabbra látunk?”

Vorkommen und Untersuchung von Farbwachsen.

Von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*.

An Hand des Physaliens und des Capsicum-Lipoids werden unsere derzeitigen Kenntnisse betr. Carotinoide mit Ester-Struktur im Rahmen eines Vortrages zusammengefasst. Der experimentelle Teil wurde schon früher veröffentlicht, vgl. Zeitschr. f. physiol. Chem. **189**, 159 (1930), sowie Liebig's Annalen **481**, 1 (1930), **487**, 197 (1931) und **489**, 1 (1931).

Jód visszanyerése maradékokból.

Náray-Szabó István és Szabó Zoltán-tól.

Mai gazdasági viszonyaink közt a jódnak magas ára (mely megközelíti az ezüstét) indokoltá teszi, hogy az elhasznált jódegyületeket a laboratóriumi maradékokból visszanyerjük. Erre az irodalom több módszert ismer, azonban ezek mind hosszadalmasak, nehézkesek, nagy térfogatú oldatok bepárlásával vagy komplikált kémiai műveletekkel dolgoznak és így semmikép sem gazdaságosak.

Anélkül, hogy a terjedelmes irodalom részletezésébe bocsátkoznánk, megemlítjük *F. Arndt*¹ eljárását, aki a jódot a levegő oxigénjével szabadítja fel a jód tartalmú oldatból, nitrogén-oxidokkal katalizálva, majd vízgőzzel desztillálja le. Ennél az eljárásnál nagy veszteségek állnak elő és a bepárolás nehézkes. *Beilstein*² fölös nátrium-karbonáttal szárazra párolja az oldatot, a maradékot izzítja, majd híg kénsavban feloldja és nitrogén-dioxid bevezetésével szabadítja fel a jódot. Maga a híg oldat bepárlása többre kerülhet, mint a visszanyert jód értéke. Jobb ezeknél *F. Th. v. Voorst*³ újabb módszere. A jódot nátriumbiszulfít jelenlétében réz-sóval cuprojodid alakban választja le, ebből a jódot káliumbikromáttal desztillálva szabadítja fel, vagy a cuprojodidból káliumhidroxiddal káliumjodidot állít elő. Nagyobb térfogatú oldatok esetén azonban a csapadék összegyűjtése és további kezelése igen hosszadalmas és kényelmetlen; szűrésnél tapasztalatunk szerint még a sűrű 589. Schleicher és Schüll-féle kvantitatív szűrőn is átmegy.

Az eddigiek helyett oly módszert akartunk kidolgozni, amely gyors, nem igényli nagy térfogatok bepárlását, amelynél a jód felszabadítása és kiválasztása egyszerű és gazdaságos. Evégből a következőképen jártunk el:

A maradékokból a jódot elsősorban fel kell szabadítani. Olyan oxidálószerrel kellett találnunk, mely csak a jódot választja ki (nem úgy, mint az egyesek által ajánlott salétromsav, mangánperoxid, klór, krómsav, melyek mind felszabadítják a brómot és a klórt is) és pedig melegítés nélkül, azonnal. Ilyen oxidálószerül a salétromossavat alkalmaztuk, melyet magában az oldatban állítottunk elő nátriumnitritből kénsav hozzáadásával.

Következő lépésünk a kiválasztott jód összegyűjtése. Rendszerint aránylag híg jódoldatot kapunk, amelyből csak igen rossz kihasználással lehetne a jódot ledesztillálni. Ezért azt az eljárást választottuk, hogy a jódot a vizes oldatból olyan oldószerrel rázva oldjuk ki, mely a vízzel nem keveredik és a jódot a víznél sokkal jobban oldja. Az oldószer megválasztása döntő fontosságú. *Moride* a jódgyártásra használt algahamu lúgjából felszabadított jód kiválasztására petroléumot vagy benzolt ajánlott. Eljárását, ügylést, sohasem alkalmazták gyakorlatilag, aminek bizonyára az az oka, hogy a petroléum lúggal rázva igen könnyen emulgeálódik, a benzolgőz pedig veszedelmesen robbanékony. Utóbbi okból nem tanácsos benzint vagy széndiszulfidot alkalmazni, pedig széndiszulfidnál az eloszlási hányados igen kedvező lenne.

A fennmaradó oldószerek közül a széntetrakloridot találtuk a legmegfelelőbbnek. Ez nem gyúlékony, gőznyomása sokkal kisebb, mint pl. a kloroformé, vízben nem oldódik, viszont a kloroform vízben maga is meglehetősen oldható és így minden osszerázásnál veszteség állna elő. Különös előnye a széntetrakloridnak a nagy fajszúlya (1.59), minek következtében osszerázás után gyorsan válik el a vizes oldattól. Ezzel szemben a szénhidrogének a víznél könnyebbek és osszerázás

¹ Chemiker Ztg. 47. 16, (1922).

² *Vanino*, Handbuch d. präpar. Chemie II. Aufl. Bd. I. 56.

³ Chem. Weekbl. 28. 129. (1931), u. o. 28. 442.

után a vizes oldat felszínén gyűlnek össze, ami nemcsak azért kényelmetlen, mert gyűlékonyak, hanem azért is, mert választótölcsérrel a nagymennyiségű vizes oldattól lassabban választhatók el. Végül pedig nagy előny az is, hogy a széntetraklorid kémiaiilag teljesen indifferens; így tehát tömény lúggal összerázva a jódot könnyen kivonhatjuk belőle és a hátramaradt tiszta széntetrakloridot újra felhasználhatjuk az eljárás megismétlésénél.

Tömény nátriumhidroxid vagy káliumhidroxidoldat igen sok jódot tud megkötni (40 g NaOH vagy 56 g KOH 127 g jódot) jodid és hipojodid alakjában, sőt maga a jodid vizes oldata is sok jódot old fel. Ily módon igen sok jódot halmozhatunk fel kis térfogatú tömény lúgban, melyet azután megsavanyítás után elemi állapotban kaphatunk vissza.

A jód eloszlási hányadosa széntetraklorid és víz között 20^o-on 85·5, viszont 100 g vízben ezen a hőfokon csak 0·08 g CCl₄ oldódik. Sóoldatok azonban sokkal jobban oldják a jódot, mint a tiszta víz. Minthogy a jódmaradékok nagyobbbrészt vízben oldható sókból állanak, tájékoztató kísérleteket végeztünk arra nézve, hogy a gyakorlatilag előforduló maradékoknál hogyan módosul az eloszlási hányados. Erre nézve azt találtuk, hogy az eloszlási hányados a közegtől függően 20 és 50 közt változik. Egy ilyen kísérlet eredménye a következő volt:

10 cm³ kb n/10 jódoldatot thioszulfáttal megtráltunk és ebből a maradékból szabadítottuk fel a jódot. Az összes jódtartalom 206 mg volt, a vizes fázis térfogata 40 cm³. A jód felszabadítása után először 13·5 cm³ széntetrakloriddal, azután háromszor 10—10 cm³ történtek az egyes kioldások. A széntetrakloridos jódoldatot a salétromossav elbontása végett híg karbamidoldatba bocsátottuk (ez csak analitikai szempontból volt szükséges) és rövid állás után meghatároztuk a kivont jód mennyiségét.

Az első összerázással kivontunk 192 mg jódot,

a 2-ik	"	"	10	"	"
a 3-ik	"	"	1·3	"	"
a 4-ik	"	"	1·1	"	"

Az ezekből számított eloszlási hányadosok rendre 40·5, 10·0 és 0·22. Látható az adatokból, hogy kétszeri kioldással a jódnak közel 98 % -át ki lehet már vonni, ami gyakorlatilag teljesen elegendő kihasználás.

A jód regenerálására szolgáló eljárás menete ezek szerint a következő:

A regenerálandó maradékokhoz (melyek rendszerint vizes oldatok) választótölcsérben literenként 100 cm³ széntetrakloridot, azután 5 cm³ hidegen telített nátriumnitrit-oldatot és 5 cm³ cc. kénsavat adunk. A jód kiválása után az elegyet összerázzuk és a széntetrakloridos fázist, mely immáron a jód legnagyobb részét tartalmazza, egy másik, kisebb választótölcsérbe bocsájtva 20 cm³ 10 %-os NaOH oldattal rázzuk össze. Ekkor a jód a nátriumhidroxid oldatba megy át és a széntetraklorid tisztán marad hátra, ezt most újra a regenerálandó oldathoz adjuk és azt még egyszer összerázva, az eljárást megismételjük.

Most már gyakorlatilag az összes jód a kis térfogatú lúgba gyűlt össze, melyet azután tovább használunk a fenti eljárásnál kapott széntetrakloridos jódoldatok kivonására mindaddig, amíg a széntetrakloridos oldatot el tudja szinteleníteni. Ezt a tömény jódtartalmú oldatot 20%-os kénsavval hűtés közben óvatosan megsavanyítjuk és a kivált jódot üvegszűrőn leszűrve, kevés desztillált vízzel kimossuk. A szüredéket, mely még tartalmaz oldott jódot, visszaöntjük a regenerálandó maradékokhoz. A kapott nyers jódot egy napig vákuumszáritóban (exsiccator) CaCl_2 fölött száritjuk és a szokásos módon szublimáljuk.

Ha a lúgot káliumjodidra akarjuk feldolgozni, akkor a regeneráláshoz KOH oldatot használunk és ezt a jóddal való telítés után hidrogénperoxiddal kezeljük, míg a benne levő hipojodit és jódát jodiddá alakult, majd a kapott káliumjodidot kikristályosítjuk.

Abban az esetben, ha a regenerálandó oldatok olyan organikus anyagokat tartalmaznak, melyek a széntetrakloridot elszennyeznék, ezeket előzetesen kevés széntetrakloriddal való kioldással eltávolítjuk.

Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen.

Von St. v. Náray-Szabó und Zoltán Szabó.

Die Rückstände — meist wässrige Lösungen — werden pro Liter mit 5 cm³ kalt gesättigter Natriumnitritlösung und 5 cm³ cc Schwefelsäure behandelt und das ausgeschiedene Jod mit 100 cm³ Kohlenstofftetrachlorid ausgeschüttelt. Letztere Lösung wird vom Scheidetrichter herabgelassen und mit 10 %-iger Natronlauge das Jod ausgezogen. Dann wird das Kohlenstofftetrachlorid wieder zur regenerierenden Lösung zugefügt und das obige Verfahren wiederholt. Die Lauge kann solange benützt werden, bis sie noch Jod aus der Kohlenstofftetrachloridlösung ausziehen vermag. Die gesättigte Lauge enthält sehr viel Jod in kleinem Volumen; das Jod wird durch vorsichtiges Ansäuern freigemacht und in der üblichen Weise sublimiert. Will man Kaliumjodid gewinnen, so benützt man Kalilauge und behandelt dieselbe nach der Sättigung mit Jod mit Wasserstoffperoxyd, wodurch Hypojodit und Jodat in Jodid übergeführt werden.

Az elektromos kettős réteg I.

A kettős réteg termodinamikája.

Lengyel Bélá-tól.

I. Bevezetés.

Elektromos kettős réteg két egymással érintkező fázis határfelületén keletkezik, mint a fázisok elektromos szerkezetének következménye.¹ Ezt az elektromos szerkezetet főképen a fázist felépítő ionok természete, azokat a fázis többi molekuláihoz kötő erők, valamint a fázis semleges részecskéin belül esetleg mutatózó elektromos aszimmetria (az ú. n. dipolomentum) határozza meg.

¹ Az ú. n. diffúziós potenciált létesítő kettős réteg kívül esik e meghatározás keretein, mert ez esetben a kettős réteg egy fázis belsejében alakul ki. Mivel azonban ez az eset elméletileg nagyjából tisztázott (lásd pl. Ostwald-Luttrell, Physiko-Chemische Messungen, IV. Aufl. 1925, 487 és köv. old.) gyakorlatilag alárendelt jelentőségű, az alábbiakban nem tárgyaljuk.

A kettős réteg tulajdonságainak kiderítése nemcsak elméleti, hanem gyakorlati szempontból is nagyfontosságú. Az alkalmazott fizika több olyan termelési ággal rendelkezik (rádiótechnika, fényelemek előállítása stb.), melyekben éppen a kettős réteg sajátosságait igyekszik kiaknázni. A gyakorlati elektrokémiában szereplő folyamatok túlnyomó része szintén a kettős rétegben játszódik le (elektrometallurgia, galvanoplasztika stb.). Érthető tehát, ha mind a fizikusok, mind a kémikusok tábora fáradozik azon, hogy a kettős réteg szerkezetére világosság derüljön. A különböző szempontoknak megfelelően azonban meglehetősen heterogén az az óriási kísérleti anyag, amelyet idáig összegyűjtöttek. A benne való eligazodás leginkább úgy sikerül, ha egyenkint vesszük sorra az egyes, két fázisból álló rendszereket.

Mielőtt azonban ezt tennők, még meg kell említenünk, hogy miféle általános elv alapján lehet a tárgyalást — legalább némileg — egységessé tennünk. Két egymással érintkező fázis közötti kettős réteg jelenlétét általában elárulja azzal, hogy a fázisok között elektromos potenciálkülönbséget idéz elő.¹ Ez a potenciálkülönbség jellemző a kettős rétegre — jöllehet annak belső szerkezetére nézve felvilágosítást nem nyújt — és így elsősorban a potenciálkülönbség megismerésére kell törekednünk. A fázisok közötti ú. n. „abszolút” potenciálkülönbség értékének meghatározása azonban ezideig kellő szabotossággal sem elméleti, sem kísérleti úton nem sikerült. A kísérleti nehézség abban van, hogy amidőn az abszolút potenciál megmérése céljából valamely potenciálszondával a fázisok belsejébe hatolunk, akkor a szonda és a fázis érintkezési helyén is lépnek fel potenciálkülönbségek, amelyek az eredményt meghamisítják, ha pedig „kívülről” kívánjuk valami módon a fázis belsejének potenciálját meghatározni, akkor a fázis szabad felületének elektromos szerkezete okoz elháríthatatlan komplikációt.

Annak ellenére, hogy az abszolút potenciál mérése ma még megoldatlan és ennek megfelelően a kettős rétegnek az egyensúlyi rendszer (termodinamikai) állapotával való összekapcsolása többé-kevésbé csak formális jellegű, mégis igen becses számunkra egy ilyen egybevetés, mert hasznos eredményekhez vezet, ha nem az abszolút állapot mérlegeléséről, hanem állapotváltozások figyelembevételéről van szó. A gyakorlatban pedig éppen ezek az állapotváltozások a lényegesek.

De ezen túl is értékes eredményt szolgáltat a jelzett úton való haladás, mert a „kettős réteg termodinamikájának” kutatása közben termelődött nagyrészt ki az a kísérleti anyag, amely a kettős réteg „szerkezetének” megismeréséhez vezet (elektrokinetikus jelenségek, a kapillárgörbe stb.). E szerkezet tanulmányozása nagyrészt az elektrokémikusok számára legfontosabb fázispár, a fém/elektrolitoldat vizsgálatához kapcsolódik, fontos jelenségeket szolgáltat továbbá a folyadékok szabad felületének viselkedése. A kettős réteg szerkezetének kérdéséről e munka második részében lesz részletesen szó.

¹ Ha a határrétegben nem egy, hanem több kettős réteg fordul elő, akkor megtörténhetik, hogy ezek egymás hatását *véletlenül* éppen lerontják. Ilyenkor nincs potenciálkülönbség, jöllehet kettős rétegek jelen vannak. Ettől a kivételen esettől azonban eltekintünk.

II. Elektromos-termodinamikai alapfogalmak.

Feladatunk elsősorban az, hogy két egymással érintkező, egyensúlyban levő fázis termodinamikai állapota és a köztük fellépő potenciálkülönbség között keressünk kapcsolatot.¹ A fázisok termodinamikai jellemzése nem elektromos rendszerek esetében az egyes komponensek ú. n. kémiai potenciálja segítségével történhetik. Valamely i -edik komponens *kémiai potenciálján* (μ_i) azt a munkát értjük, melyet végeznünk kell, ha az illető komponens egy molját a szokásos termodinamikai feltételek betartásával egy alkalmasan definiált nullarezer-voárból a fázis belsejébe visszük. A komponensek kémiai potenciáljának összege és az összetétel teljesen jellemzik a fázis egészét és mint ismeretes, valamely komponensnek az egyik fázisból a másikba való átmenetére, illetve a beálló egyensúlyra nézve a megfelelő kémiai potenciálok különbsége, illetve egyenlősége az irányadó.

Ez a módszer, amelynek segítségével neutrális rendszerek eloszlási és egyensúlyi problémái könnyen tárgyalhatók, elektromos rendszerek esetében felmondja a szolgálatot. Az elektromos erők ugyanis távolba ható erők lévén, a μ_i meghatározása céljából megmérendő munkaefektus nem csupán a *szóbanforgó* fázis termodinamikai állapotától függ, hanem részben az *egész* rendszer elektromos szerkezetének függvénye. A μ_i -k egyenlőségével tehát az egyensúlyi feltétel nem fejezhető ki. Ha pl. az $AgNO_3$ oldatba merülő Ag rúdból álló rendszert tekintjük, melyben a két fázis egyensúlyban van és az $AgNO_3$ koncentrációt növeljük, akkor nyilván nő a $\mu_{Ag+old.}$, tehát az egyensúly megbomlik; mindaddig kell Ag^+ -oknak az oldatból a fémre kicsapódni, míg a $\mu_{Ag+old.} = \mu_{Ag+fém}$ egyensúlyi feltétel ismét helyre nem áll. A valóságban azonban Ag^+ -ok a rúdra praktice egyáltalán nem csapódnak ki, ellenben a rendszer látszólag egyensúlyban marad, jóllehet bizonyos, hogy $\mu_{Ag+old.} \neq \mu_{Ag+fém}$. Ebből következik, hogy jelen esetben nem az Ag ionok kémiai potenciáljának egyenlősége az egyensúly kritériuma.

A nehézséget csak úgy oszthatjuk el, ha a tekintetbe jövő munkaefektusoknál az elektromos állapot következtében végzendő (elektromos) munkát is figyelembe vesszük. Ha tehát a nullarezer-voárból a fázis belsejébe való jutásig jelentkező *összes* munkát tekintjük, akkor az ennek megfelelő termodinamikai mennyiség ugyanazt a szerepet tölti be az elektromos rendszerekénél, mint a μ a neutrális rendszerekénél. Ez az új mennyiség, melyet *elektrokémiai potenciálnak* (η) szokás nevezni, az összes munkát tisztán kémiai és tisztán elektromos részekre bontva tartalmazza:

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad 1.$$

ahol z a szóbanforgó elektromos rész (ion) vegyértéke, F a Faraday-

¹ A termodinamikai egyensúly létrejöttéhez tudvalevőleg szükséges többek között az, hogy azok az alkatrészek, melyekre nézve az egyensúly fennáll, mindkét fázisban előforduljanak. Újabban kimutatták (pl. *B. v. Lengyel, Z. physikal. Chem. (A) 154, 371 (1931)*), hogy olyan esetekben is előállhat többé-kevésbé definiált potenciálkülönbség, amikor ez a feltétel nincs teljesítve (pl. „idegenionos” oldatokba merülő fémek). Ezzel az eddig kevésbé tanulmányozott rendszerrel nem foglalkozunk.

féle szám, φ pedig a fázis *belsejének* potenciálját jelenti.¹ Az egyen-
súlyi kritérium ez esetben a következő alakot nyeri:

$$1\eta_i = 11\eta_i \quad 2.$$

amiből φ és a termodinamikai állapotra jellemző μ között a követ-
kező összefüggés adódik:²

$$1\varphi - 11\varphi = \Delta\varphi = \frac{11\mu_i - 1\mu_i}{z_i F} \quad 3.$$

$\Delta\varphi$, vagyis a fázisok két belső pontja közötti potenciálkülönbség, az
abszolút potenciál, 3. alapján kiszámítható volna, ha a kémiai poten-
ciálokat ismernők.³ μ abszolút értéke azonban általában ismeretlen s
így 3. inkább csak formális összefüggést jelent, ellenben hasznosítható,
ha nem $\Delta\varphi$ -ről, hanem $\Delta\varphi$ -nek a termodinamikai állapottal való *vál-
tozásáról* van szó.

μ ugyanis felbontható egy koncentrációtól függő és független
tagra a következő módon:

$$\mu_i = RT \ln f_i c_i + \mu_{i0} \quad 4.$$

ahol c a koncentrációt, együtthatója (f) pedig az ú. n. aktivitási
faktort jelenti. Ezt az értéket 3.-ba helyettesítve:

$$\Delta\varphi = \frac{11\mu_{i0} - 1\mu_{i0}}{z_i F} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{11f_i 11c_i}{1f_i 1c_i} \quad 5.$$

Ez az egyenlet megadja az összefüggést $\Delta\varphi$ és a fázisok össze-
tétele között. Abban a speciális esetben, ha egy közönséges elektród-
ról van szó (pl. $Ag/AgNO_3$ oldat állandó hőmérsékleten), 5. a követ-
kezőképen alakul (ha az oldat elég híg, vagyis $f_{Ag+old.} = 1$):

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \frac{\mu_{0 Ag+old.} - \mu_{0 Ag+fém}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ag+old.}}{f_{Ag+fém} \cdot c_{Ag+fém}} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln c_{Ag+old.} + konst. \end{aligned} \quad 6.$$

mivel a fémbe az Ag^+ koncentráció nem változhat és a többi
konstanssal egyesíthető. A 6. nem egyéb, mint az ismert *Nernst-féle*
elektrodfunkció, az elektrokémia alapegyenlete.

Ha viszont a kérdéses ionfajták akadálytalanul oszolhatnak meg
a két fázis között (pl. benzolban és vízben oldott $NaCl$), akkor az
eloszlási törvény érvénye következtében $f_{Na^+, H_2O} c_{Na^+, H_2O}$ arányos
 $f_{Na^+, C_6H_6} c_{Na^+, C_6H_6}$ -el, vagyis 5.-ből híg oldatok esetében a koncentráció
kiesik, tehát $\Delta\varphi$ a koncentrációval egyáltalában nem változik. Az
alábbiakban 5.-öt többször fogjuk alkalmazni $\Delta\varphi$ koncentráció függé-
sének megállapítása céljából.

$\Delta\varphi$ abszolút értékét illetőleg azonban a kísérletre vagyunk
utalva. Már a bevezetésben említettük a kísérleti nehézségeket. Ezeket
sokáig nem méltatták kellőképen és ez az oka annak, hogy ellentmondó

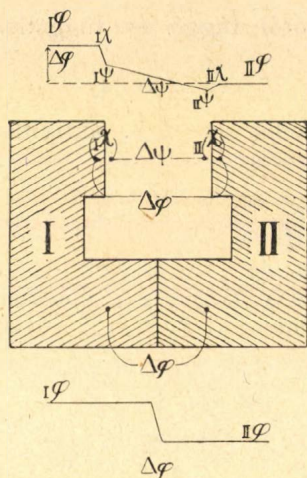
¹ Termodinamikai megfontolásokban a határfelületi jelenségeket legtöbbször
figyelmen kívül hagyjuk.

² Elektromos rendszerek termodinamikai tárgyalását illetőleg lásd pl. W.
Schottky und *H. Rothe*, Handbuch der Experimentalphys. XIII. 2. 1928.

³ A baloldalt indexként alkalmazott római számok a fázisok jelölésére
szolgálnak.

eredményekre jutottak, sőt a használt fogalmakat sem definiálták egyértelműen. A helyzet tisztázása céljából szükség van a fázis elektromos szerkezetének szabatos meghatározására, amellyel röviden a következőkben foglalkozunk.¹

Valamely fázis kifelé elektromos hatást azáltal mutathat, ha az egyik fajta elektromos töltésből (ionok, elektronok) felesleget tartalmaz. Már igen csekély töltésfelesleg képes a fázist nagy mértékben feltölteni. Ez az oka annak, hogy az előbbi $Ag/AgNO_3$ fázispár esetén az oldat Ag iontartalmának növelése nem jár észrevehető Ag kiválással. Mert igaz ugyan, hogy $\mu_{Ag+old.}$ nőtt és ennek következtében az Ag kiválás meg is indul, azonban már igen kis számú levált Ag ion oly mértékben feltölti az Ag rudat, hogy az ebben foglalt Ag ionok elektrokémiai potenciálja (φ_{Ag} fém növekedése következtében) az oldott Ag ionok elektrokémiai potenciáljával ismét egyenlővé válik, tehát az egyensúly helyreáll.



1. ábra.

A fázis felületén, illetve annak közvetlen közelében uralkodó potenciált voltapotenciálnak (ψ) nevezzük el és értjük alatta azt a munkát, mely jelentkezik, ha az egységtöltést a nullarezerővárból (ahol $\varphi=0$) a szabad felület közelébe² visszük. A voltapotenciált tehát a fázis szabad töltése szabja meg.

A voltapotenciállal az elektromos szerkezet még nincs teljesen determinálva. Egész sereg fizikai és kémiai jelenség mutat arra, hogy a fázishatárfelületi rétegben akkor is bekövetkezik egyenlőtlen töltéeloszlás, ha az elektromosan semleges. Ilyen határfelületi kettős réteg (χ) kialakulásához vezethet pl. poláris molekulák orientált adszorpciója vagy fémekben a felületi réteg aszimmetrikus elektroneloszlása. χ értékét megkapjuk, ha az egységtöltéssel a felületen áthaladva a fázis belsejébe hatolunk.

Világos azonban, hogy az előbbi két lépésben nyert munka összege éppen φ értékét adja, vagyis

$$\varphi = \psi + \chi \quad 7.$$

φ -t a többiektől való megkülönböztetésül galvanipotenciálnak nevezhetjük.³ A galvanipotenciálkülönbség (abszolút potenciál) tehát

$$\Delta\varphi = I\varphi - II\varphi = I\psi + I\chi - (II\psi + II\chi) = \Delta\psi + I\chi - II\chi \quad 8.$$

Az így módon definiált viszonyokat az 1. ábra szemlélteti.

¹ A részleteket illetőleg lásd E. Lange és K. P. Miscenko, Z. physikal. Chem. (A) **149**, 1, 1930.

² Azért nem vihetjük a töltést magára a felületre, mert bizonyos közelségen (10^{-4} cm-en túl) már olyan munkák is jelentkeznek, amelyek nem a fázis szabad töltései következtében állanak elő („Bildkraftpotential“).

³ φ , illetve $\Delta\varphi$ az irodalomban még Nernst-féle potenciál, termodinamikus potenciál, eloszlási potenciál, határpotenciál néven szerepel.

Ezzel az elektromos szerkezet jellemzése teljes. Mint látjuk, φ és $\Delta\varphi$ értékéhez csak úgy juthatunk, ha a voltapotenciálokon kívül a χ -potenciálokat is figyelembe vesszük. A multban éppen ez nem történt meg és ez az elhanyagolás okozott oly sok zavart az abszolút potenciál kérdése körül.

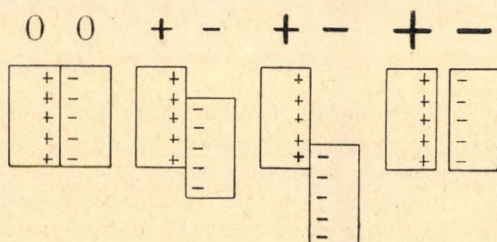
III. Dielektrikus rendszerek.

Az előbbieken vázolt szempontok némi korlátozást szenvednek oly rendszerek esetében, amelyekben mindkét, vagy az egyik fázis dielektrikum. Ilyenkor ugyanis az elektromos-termodinamikai egyensúly kellőképen nem definiált és ennek következtében az egyensúlyi feltételből (2.) folyó összes következmények érvényüket veszítik, vagy legfeljebb az érintkezési felület közvetlen környezetére szorítkoznak (adszorpciós egyensúly). Ennek megfelelően galvanipotenciál helyett csupán „adszorpciós“-potenciálról lehet szó, melynek elméleti és kísérleti tanulmányozása jóval bonyolódottabb.

Dielektrikum/dielektrikum.

A kettős réteget felépítő töltések ebben a fázispárban a határfelület fix helyzeteihez kötve fordulnak elő. A közönséges potenciálmérési módszerek egyike sem alkalmazható, ellenben némi tájékozódást nyújt a következő kísérlet. Ha két érintkező dielektrikumot

elválasztunk például úgy, hogy azokat egymásról lecsúsztatjuk, akkor a kettős réteg töltései rögzítettségüknél fogva „elszakadnak“ egymástól, vagyis mind-egyik fajta töltése azon a fázison marad, amelyen eredetileg volt és ennek következtében a fázisok feltöltődnek. A feltöltődés nagysága tekintélyes értéket (150—



2. ábra.

200 voltot) is felvehet. A folyamatot sematikusan a 2. ábra mutatja. Ez a kísérlet tehát megadja, hogy a kettős réteg milyen irányú; az előjelnek a dielektrikum egyéb sajátásaival való egybevetése az egyedi eredmény, amelyet ezideileg erre a fázispárra nyerni lehet.

Mivel feltöltődési hatás szennyezésektől, adszorbeált gázoktól, valamint a nedvesség nyomaitól is nagymértékben függ, a nagyszámú kísérleti munkából csak azokat vehetjük figyelembe, amelyek az említett hibaforrásokat kiküszöbölik. A reprodukálhatóság elérése céljából egyedül hatásos eszköznek a magas vákuumban való izzítás bizonyult. Coehn és munkatársai¹ alkalmazták elsőízben ezt a módszert, amellyel sikerült is használható eredményekhez jutniok. A vizsgálandó dielektrikum darabjait üveg vagy kvarc kémlecsőbe tették, melyet vörös izzáson kiszivattyúztak, majd leforrasztottak. Ha a csövet felfordított-

¹ A. Coehn und A. Lotz, Z. Phys. 5, 242, 1921; A. Coehn und A. Curs, Z. Phys. 29, 186, 1924.

ták, a lecsúszó anyag töltést vett fel, a cső felső része pedig a visszamaradó, tehát az üveg (kvarc) töltését mutatta, melyet elektrométer segítségével könnyen lehetett észlelni.

Nevezett szerzők megállapították azt, hogy a vizsgált dielektrikumok (üveg, kvarc, smirgli, turmalin, gyémánt stb.) közül mindig az vesz fel pozitív töltést, amelynek nagyobb a dielektromos állandója. Ez az összefüggés, az ú. n. *Coehn*-féle szabály, melynek eredete még a múlt század végére nyúlik vissza, ily módon exakt kísérleti alapot nyert.

A *Coehn*-féle szabály elméleti magyarázatát illetőleg súlyos nehézségekkel állunk szemben, főleg azért, mert a dielektrikumok belső szerkezetéről még keveset tudunk. *Nernst* a dielektrikumokat (szilárd) oldószereknek tekinti, amelyekben igen kisszámú ion van oldva; ezeknek két dielektrikum között való eloszlása szabná meg a feltöltődés nagyságát és előjelét. Nagyon bajos azonban ezen ionok természetére nézve bármit is kimondani; fogalmunk sincs arról, hogy milyen ionokról lehet szó, ha pl. gyémánt paraffinnal érintkezik. A *Lenard*-féle elmélet, mely szerint a dielektrikumok megszilárdulása közben a felületi kettős réteg lényegében változatlan marad, tehát a negatív fegyverzet fekszik kifelé, még leginkább szolgál magyarázattal, mert elképzelhető, hogy a negatív töltések nagyobb dielektromos állandó esetén lazábban vannak kötve, tehát könnyebben átmehetnek a másik dielektrikumra, mint ellenkező irányban, ami a *Coehn*-féle szabálynak megfelelő értelmű feltöltődéshez vezet. Azonban a *Lenard*-féle elgondolás is erősen hipotetikus jellegű.

Dielektrikum/fém.

Ugyancsak *Coehn* vizsgálta meg fémeknek dielektrikumokkal szemben való viselkedését az előbb vázoltéhoz teljesen hasonló elrendezésben. A kísérletek szerint a nem nemes fémek az üveggel szemben negative, a nemes fémek pedig positive töltődnek fel. Igen érdekes az üvegnek (kvarcnak) amalgámokkal szemben tanúsított viselkedése. A tiszta *Hg* üveggel szemben mindig pozitív, az idegen fém azonban ezt a töltést bizonyos koncentrációban megváltoztatja. Az áttöltődésnek megfelelő koncentráció jellemző a *Hg*-ban oldott fémre. Az 1. táblázatból kitűnik, hogy nemes fémek egyáltalán nem idéznek elő áttöltődést, egyezően a tiszta fémeken végzett kísérletekkel, ha viszont az áttöltődés bekövetkezik, ez annál kisebb koncentrációnál történik, minél pozitívabb jellemű az illető fém. Azt is látjuk, hogy

1. táblázat.

	Gyémánt	Kvarc	Üveg
<i>Na</i>	mindig pozitív	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
<i>K</i>	—	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
<i>Zn</i>	mindig pozitív	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
<i>Cd</i>	—	mindig pozitív	$3 \cdot 10^{-2}$
<i>Ag</i>	mindig pozitív	mindig pozitív	mindig pozitív

annál könnyebben jöhet létre áttöltődés, minél inkább képes a dielektrikum ionokat felvenni. Gyémánt esetében, amely ionokat egyáltalán nem tartalmaz, áttöltődést még a *Na* sem képes előidézni.

Hasonló eredményre jutott *Polednik*, akinek — egészen más módszer segítségével — sikerült a fémeknek üveggel szemben mutatott feszültségi sorrendjét meghatározni.¹ Ez a sorrend nagyjából megegyezik azzal, melyet a *Coehn*-féle amalgámos kísérletek alapján lehet megállapítani.

A jelenségek magyarázata céljából *Coehn* feltételezi, hogy a fémekben, illetve amalgámokban mind az elektronok, mind a fém-ionok rendelkeznek bizonyos oldódási tendenciával. Ezen oldástenzió következtében mind a két fajta töltés átmehet a dielektrikus fázisra; a fém, illetve amalgám tehát végeredményben olyan töltést fog felvenni, amely a kisebb oldástenzióval bíró részecske töltésének felel meg. Minél kevésbbé nemes a fém és minél nagyobb a dielektrikum ionfelvívó képessége, annál nagyobb az ionok oldástenziója, ilyen esetben ez mindig túlszárnyalja az elektronok oldástenzióját, a fém tehát negatívvá válik. Nemes fémeknél a dolog fordítva áll, itt a fém pozitív töltést vesz fel.²

A *Coehn*-féle elgondolás kvalitatíve kielégítő magyarázatát adja a jelenségeknek, noha az újabb időben merültek fel olyan kísérleti tények, amelyek nehezen illeszthetők az elmélet keretébe,³ sőt azzal egyenes ellentmondásban vannak.⁴ Annak ellenére, hogy a probléma végleges megoldásától még messze állunk, a modern vizsgálatok sokban tisztázták a dielektrikus rendszerek viselkedését. Világos, hogy a „dörzsölési elektromosság“, melyet a fizika már a régi görögök óta ismer, nem egyéb, mint a kettős réteg elszakítása következtében beálló feltöltődés. Minél bensőbb a fázisok közötti érintkezés, vagyis minél jobban dörzsölünk, annál nagyobb a termelt elektromosság mennyisége.

Dielektrikum/elektrolitoldat.

Erről a fázispárról csak a legutóbbi időben sikerült tájékozódunk. Az eddig egyetlen alaposabban tanulmányozott rendszer a kvarcüveg/elektrolitoldat pár, amelyen a potenciálkülönbségnek koncentrációfunkcióját *Lengyel* határozta meg.⁵ A potenciál abszolút értéke ismeretlen ugyan, azonban a potenciál és a koncentráció összefüggéséből jól lehet a potenciálképzés természetére következtetni. A nagyszámú, különféle elektrolitoldattal végzett kísérlet eredménye gyanánt az adódott, hogy a kvarc és az oldat között „adszorpciós“ potenciál alakul ki oly módon, hogy az oldott elektrolit kationjai a kvarc felületi rétegében adszorbeálódnak és a potenciált ezen adszorp-

¹ *F. Polednik*, Z. Phys. 66, 619, 1930.

² Némileg másként okoskodik *Fürth* (Z. Phys. 68, 233, 1931), aki a termikus emisszióformulákat alkalmazza az elektronokra és a fémionokra. A feltöltődés értelmét ily módon a kilépési munkák viszonya adja meg. Ez az érdekes gondolat azonban nem visz közelebb a megoldáshoz, mert adott esetben a kilépési munka ép oly megközelíthetetlen fogalom, mint az oldástenzió.

³ *Szilágyi M.*, Disszertáció, Budapest, 1932.

⁴ *L. H. Dawson*, Journ. opt. Soc. America, 18, 344, 1929.

⁵ *B. v. Lengyel*, Z. phys. Chem. (A) 153, 425, 1931, 159, 145, 1932; *B. v. Lengyel* und *T. Mátrai*, Z. phys. Chem. (A) 159, 393, 1932.

ciós réteg tulajdonságai determinálják. Így, ha elég nagy az elektrolit-koncentráció, az adszorpciós réteg a kationnal telítődik és ilyenkor a kvarcfelület úgy viselkedik, mint a megfelelő fémelektrod. Ilyenkor tehát 6. alkalmazható, ámbár a közönséges értelemben vett galvanipotenciálról nem lehet szó.

IV. Vezető rendszerek.

Fém/fém.

Két érintkező fémek úgy tekinthetünk, mint két oldószert, melyekben elektronok oszlanak meg. E szemléletnek megfelelően

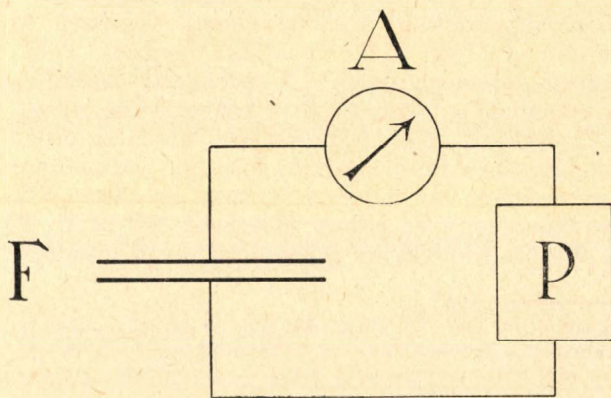
$$\Delta\varphi = \frac{\Pi^{\mu_{\text{elektron}}} - I^{\mu_{\text{elektron}}}}{F} \quad 9.$$

Mivel a fémekben az elektronok koncentrációja nem változhat, $\Delta\varphi$ állandó hőmérsékleten minden egyes fém párra jól definiált, konstans érték.

Meghatározása a kettős réteg szétszakítása révén nem lehetséges, mert a vezetés következtében a felszabaduló töltések azonnal kiegyenlítődnek. A két felület szétválasztása ugyanis nem történik pillanatnyilag, mivel még oly síma felület is mikroszkóposan egyenetlen és mindig vannak rajta olyan helyek, dudorodások, melyeken a két felület legtovább érintkezik. (V. ö. 2. ábra.) Ezeken a helyeken, „hidakon” az elektromosság nagy sebességgel egyenlítődik ki és mire a teljes szétválasztás megtörtént, az egyes fémek szabad töltéssel nem rendelkeznek.

Ennek következtében $\Delta\varphi$ megismerése céljából a fázisok szabad felületén keresztül kell azok belsejébe hatolnunk. A szabad felületek potenciálkülönbsége azonban éppen a voltpotenciál ($\Delta\psi$), amely a galvanipotenciállal 8. szerint függ össze. Az első lépés tehát a fémek közötti voltpotenciál (kontaktpotenciál) meghatározása.

Meg kell jegyeznünk, hogy $\Delta\psi$ a felületi szennyezések, ad-

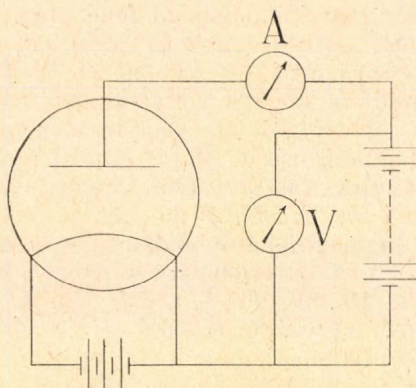


3. ábra.

szorbeált gázok hatására igen érzékenyen reagál és teljesen reprodukálhatatlanul viselkedhetik.¹ Ezért komoly eredménnyel csak azok a kísérletek jártak, amelyeket igen magas vákuumban erős izzásra hevített fémekkel végeztek. $\Delta\psi$ meghatározása két, elvileg különböző módszer segítségével történhetik.

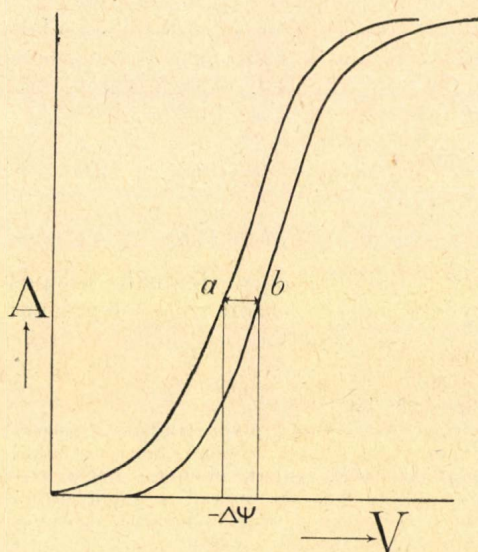
¹ W. Ende, Physikal. Z. 30, 477, 1929; továbbá Reisz M., Disszertáció, Budapest, 1929.

Az első módszert, mely még Thomson-tól származik, modernizált alakjában Mönch alkalmazta.¹ A módszer lényege az, hogy valamely lemezes kondenzátor egyik lemezének mozgatasakor minden olyan esetben halad a lemezeket összekötő külső körben áram, ha a lemezek közti térben van potenciálesés (3. ábra). Ilyenkor ugyanis az elektromos tér a lemezekon töltéseket indukál, amelyek a kapacitás csökkenésekor (széttolás) részben felszabadulnak és elmozdulnak. Ha mármint a körbe kapcsolt potenciométeren felkeressük azt a kompenzációs potenciált, amelynél a lemez mozgatasakor áram nem folyik, akkor ez ellentetben egyenlő a két fém közti voltapotenciállal. A lemezeket természetesen légmentes térben úgy kell elhelyezni, hogy azok izzíthatók legyenek.



4. ábra.

A másik módszer a rádiótechnikából ismert elektroncsövek alkalmazásán alapul. Ha felrajzoljuk, hogy egy egyszerű kételektrodos elektroncső anódárama (4. ábra, méri A ampermérő) hogyan függ állandó izzítási hőmérséklet mellett az anódfeszültségtől (méri V voltmérő), akkor a 5. ábrában feltüntetett a görbéhez jutunk. Mint látjuk, a görbe középső, meredek darabja majdnem egyenes, vagyis itt az anódáram az anódfeszültséggel arányosan nő. Az anódáram növekedését az okozza, hogy az izzószálból kilépő és körötte felhalmozódó elektronok közül a növekedő elektromos tér hatása alatt egyre több és több elektron vándorol az anódra.



5. ábra.

Az elektronokat gyorsító tér azonban nemcsak a voltmérőn leolvasott potenciálkülönbség miatt áll elő, hanem ehhez hozzáadódik még az izzószál és az anód közti voltapotenciál. Ha az anódfémet kicseréljük és különben változatlan körülmények között újra fölveszük az anódáram-anódfeszültség görbét, akkor ez az előbbihez képest eltolódik (b), világos jelöl annak, hogy most azonos külső anódpotenciálnak (V) más effektív, az elektrono-

¹ G. Mönch, Z. Phys. 65, 233, 1930.

kat gyorsító potenciál felel meg. Viszont ha az anódáram azonos, a belső térerősségnek is azonosnak kell lennie és ezért a görbék két ilyen pontjához tartozó anódfeszültségkülönbség közvetlenül a két anódfém közötti voltapotenciált adja.

A vázolt elv alapján már korán megkísérelték a voltapotenciálok meghatározását. Mégis csak a legújabb időkben sikerült a módszert annyira tökéletesíteni, hogy azt eredménnyel alkalmazni lehetett. *Mönch*,¹ *Kösters*,² de különösen *Forró* és *Patai*³ mérései szolgálják a legmegbízhatóbbnak látszó eredményeket.

Ez az eredmény abban foglalható össze, hogy a vizsgált fémek *Pt*, *Mo*, *W*, *Fe*, *Cu*, *Ni*, *Na*, *Hg* stb.) közötti voltapotenciál néhány volt nagyságú értéket is felvehet, a nem nemes fémek általában pozitívabbak, mint a nemes fémek. A *Thomson*-féle és az elektron-csőves módszer azonos vákuum- és izzítási viszonyok mellett azonos eredményt ad.⁴ Jóllehet az egyes mérési adatok jól reprodukálhatók, a különböző szerzők által közölt értékek szórása tekintélyes. E szórás oka, mint már hangsúlyoztuk, abban keresendő, hogy a fémeket tökéletesen gáztalanítani rendkívül nagy nehézséggel jár, márpedig a felületen adszorbeált gázok nyomai is jelentékenyen befolyásolhatják a voltapotenciált.

Mivel a *felület* szennyezése következtében $\Delta\varphi$ nyilván nem változhat, a voltapotenciálra gyakorolt hatás 8. értelmében csak úgy képzelhető el, ha χ változik. Hogy ez a feltevés a valóságnak megfelel, számos kísérleti megállapítás igazolja. Tudjuk, hogy ha valamely fémfelületre valamely idegen anyag atomjait⁵ vagy ionjait⁶ visszük molekuláris rétegben, akkor egy additív felületi kettős réteg kialakulására nyílik alkalom, amely χ -t és ezzel ψ -t pozitív vagy negatív értelemben módosítja. Számos gyakorlati problémánál igen kíváncsok, hogy ψ olyan értelemben változzék, hogy ezáltal az elektronoknak a fém belsejéből a szabad felületre való jutása megkönnyíthessék, vagyis a „kilépési munka” csökkenjék. A kilépési munka (W) definíciója a következő. A 8. egyenletbe 3.-at helyettesítve

$$\Delta\varphi = \frac{\Pi\mu_{\text{elektron}} - I\mu_{\text{elektron}}}{F} = \Delta\psi + I\chi - \Pi\chi \quad 10.$$

amiből

$$\Pi\mu_{\text{elektron}} - I\mu_{\text{elektron}} + F\Pi\chi - F I\chi \equiv -\Delta W = F\Delta\psi \quad 11.$$

Az egyenletből azt is látjuk, hogy a baloldal által definiált kilépési munkák különbsége ellentétben egyenlő a F -el szorzott voltapotenciállal.

¹ *G. Mönch*, Z. Phys. **47**, 522, 1928.

² *H. Kösters*, Z. Phys. **66**, 807, 1930.

³ *M. Forró* und *E. Patai*, Z. Phys. **63**, 444, 1930.

⁴ Meg kell jegyeznünk, hogy az előbbiektől eltérő elven alapuló módszert dolgozott ki *Császár* (Disszertáció, Budapest, 1931), aki a csöpögő elektródot alkalmazta *Hg* és fémek közötti voltapotenciál mérésére. Annak ellenére, hogy az e módszerrel elérhető legjobb vákuum lényegesen mögötte marad a többi eljárás által produkált vákuumnak és az izzítás is nehezebben vihető keresztül, a nyert eredmények a többiekhez képest nem mutatnak lényeges eltérést.

⁵ Ez az eset a gyakorlatilag is fontos „Wolfram-Thorium és Wolfram-Caesium-probléma” tanulmányozása közben nyert elméleti megvilágítást. (Lásd *W. Schottky*, Handbuch d. Experimentalphys. Bd. XIII. 168, 186, 1928.)

⁶ *R. Suhrmann*, Z. anorg. Chem. **203**, 235, 1931.

Ezt az összefüggést felhasználhatjuk arra, hogy a kísérletileg meghatározott voltapotenciált a fényelektromos hosszuhullámú határ méréséből kiszámított kilépési munkával¹ ellenőrizzük. Ez az egybevetés nagyjából kielégítő eredménnyel jár, nem szabad azonban szem előtt tévesztenünk, hogy a fényelektromos úton meghatározott kilépési munka ma még bizonytalan, mert a mérés ugyanazokat a hibaforrásokat tartalmazza, mint amelyekkel a voltapotenciál mérésénél találkozunk. Végeredményben tehát kérdés, hogy az eddig meghatározott voltapotenciálokat mennyiben lehet anyagi állandóknak tekintenünk.

Ami mármost $\Delta\varphi$ -t illeti, erre vonatkozólag meg kell állapítanunk, hogy $\Delta\varphi$ értékéhez a voltapotenciálok útján eljutni aligha lehet, annál is inkább, mert χ szerkezetére nézve semmi biztosat nem tudunk. Más úton, a fémek termoelektromos viselkedéséből azonban következtethetünk $\Delta\varphi$ értékére. A számítás szerint a galvanipotenciál a voltapotenciálhoz képest kicsiny, a bevezetett feltevéseket azonban újabban kifogásolták² és így a fém/fém közötti galvanipotenciál nagysága egyelőre nyílt kérdés.

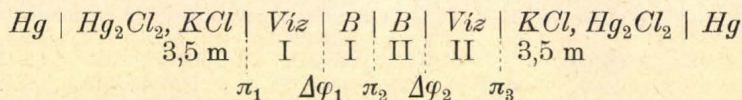
Elektrolit/elektrolit.

Ide tartoznak az ú. n. eloszlási potenciálok vagy határpotenciálok, melyeknek tipikus képviselője az olyan rendszer, amelyben két egymással nem elegyedő oldószer között elektrolit oszlik el. Egy ilyen rendszer esetében szokás $\Delta\varphi$ -t az 5. egyenlet helyett az ioneloszlási koeficiensek³ segítségével kifejezni, amikor 5. átalakítása révén a következő alakot nyerjük:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{k_+}{k_-}} \quad 12.$$

ahol k_+ és k_- az eloszlási koeficiensek. Mint látjuk, $\Delta\varphi$ független a koncentrációtól, ami azonban csak akkor igaz, ha egyetlen eloszló elektrolitról van szó; összetett rendszerek esetén komplikáltabb képlet adódik.

A kísérleti munkák a 12. egyenlet helyességének igazolására szorítkoznak a koncentrációfüggő megfigyelése alapján. A mért láncok a következő típusúak:



ahol B a nem vizes fázis. Ha I és II sókoncentrációja különböző és a diffúziós potenciálokat ($\pi-k$) elimináljuk, akkor a lánc EME -je közvetlenül a keresett koncentrációfüggő adja. E láncokkal *Michaelis* és *Fujita*,⁴ nemkülönben *Wosnessensky*⁵ víz/benzylalkohol, illetve

¹ Lásd pl. *B. Gudden*, *Lichtelektrische Erscheinungen*, 1928, 40. old. és köv.

² *H. Hammerschmid* und *E. Lange*, *Physikal. Z.* **32**, 958, 1931.

³ Az ioneloszlási koeficiensek a *Nernst*-féle eloszlási koeficiensekkel analog módon definiálhatók; $\Delta\varphi$ jelentkezése a kation és anion eloszlási koeficiensének különbözősége és az elektroneutralitási elv egyidejű teljesedése következtében áll elő.

⁴ *L. Michaelis* und *A. Fujita*, *Z. phys. Chem.* **110**, 266, 1924.

⁵ *S. Wosnessensky*, *Z. phys. Chem.* **115**, 115, 1925, **117**, 457, 1925.

víz/amyalkohol és víz/phenol rendszerekben egész sereg oldott sóval dolgozva a lánc *EME*-jét 12.-vel összhangzásban csakugyan zérusnak találták. Hogy ugyanekkor maga $\Delta\varphi_1$ és $\Delta\varphi_2$ egyenkint nem zérus, azt ugyanezek a szerzők az ú. n. kémiai láncok mérése révén mutatták ki.

Az eloszlási potenciáloknak a fiziológiában van fontos szerepük. Sikerült olyan eloszlási, tehát elektródnélküli láncokat előállítani, melyeknek *EME*-je 1 Volt nagyságrendű; ezzel az a nézet, mely szerint az izomműködtetés mechanizmusa elektrokémiai természetű, komoly alátámasztást nyert.

Lehetséges az is, hogy egyik vagy mindkét elektrolitikus fázis szilárd. Ily rendszereket *Haber*¹ tárgyalt először, aki az előbbiekre (pl. $AgCl_{szil}/AgNO_{3oldat}$) megállapította és kísérletileg igazolta a *Nernst*-féle elektródfunkció érvényét. Ide tartozik az üvegelektrodok² egyelőre vitás kérdése; e rendszerek viselkedésének magyarázatára különleges feltevések szükségesek. A szilárd/szilárd rendszert illetőleg pedig a fémekhez hasonló, konstans galvanipotenciállal állunk szemben, amely azonban kevésbé van tanulmányozva.

Fém/elektrolitoldat.

Ebbe a csoportba tartoznak a gyakorlati szempontból legfontosabb rendszerek: a közönséges elektródok, melyekre a szorosabb értelemben vett elektrokémiai kutatások legnagyobb része vonatkozik. A fém és az oldat között fennálló galvanipotenciál értékét a fém-ionok kémiai potenciáljának különbsége ($\mu_{oldat} - \mu_{fém}$) szabja meg. A fém/elektrolitoldat rendszer termodinamikája az eddig tárgyaltakhoz képest elvi szempontból különösebb érdekekkel nem bír, annál jelentősebbek azonban azok a vizsgálatok, amelyeket a kettős réteg szerkezetének felderítése céljából éppen ezen a fázison végeztek. E vizsgálatok eredményéről jelen dolgozat második részében nyerhetünk tájékoztatást.

Die elektrische Doppelschicht I.

Zusammenfassender Bericht über die Thermodynamik der Doppelschicht. Nach einer kurzen Abgrenzung des Stoffes (I.) werden die thermodynamischen Grundlagen eines elektrischen Zweiphasensystems entwickelt (II.). Sodann werden die dielektrischen Systeme nach folgender Einteilung ausführlich besprochen (III.): Dielektrikum/Dielektrikum, Dielektrikum/Metall, Dielektrikum/Elektrolytlösung. Im IV. Teil werden die leitenden Systeme behandelt, usw. Metall/Metall, Elektrolyt/Elektrolyt und Metall/Elektrolyt.

B. v. Lengyel.

¹ *F. Haber*, Ann. Phys. **26**, 947, 1908, ismertetését lásd *Lengyel B.*, Magy. Chem. Folyóirat **36**, 89, 1930.

² *M. Dole*, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 4260, 1931; **54**, 3095, 1932.

Az elektromos kettős réteg II.

A kettős réteg szerkezete.

Erdey-Grúz Tibor-tól.

A két fázis belseje között fennálló galvanipotenciált a termodinamikai egyensúly feltételei szabják meg, a potenciálkülönbséget létrehozó kettős réteg szerkezetére vonatkozóan azonban az egyensúly tanulmányozásából semmiféle következtetést sem vonhatunk, hanem e célból kinetikai megfontolásokhoz kell fordulnunk.

Az elektromos kettős réteg szerkezetére vonatkozó kísérleti és elméleti vizsgálatok ezideig csak a fém és elektrolitoldat, valamint a folyadékok szabad felületén fellépő kettős rétegre szolgáltatnak többé-kevésbé kialakult képet, ezért a következőkben ezzel a két rendszerrel foglalkozunk.

I. A kettős réteg a fém és elektrolitoldat határán.

a) A kettős réteg szerkezete.

Hogy a kettős rétegre vonatkozó elméleteket röviden ismertet-hessük, tekintsünk egy egyszerű példát. Ha elég tömény ezüstnitrát oldatba ezüstlemezét mártunk, akkor az utóbbi az oldathoz képest pozitív töltődik fel azáltal, hogy a fémre ezüst ionok válnak le az oldatból. A fémen levő pozitív töltés és az oldat határán levő szabad negatív töltés alkotják az elektromos kettős réteget. E kettős réteg szerkezetéről mármost különböző képeket alkothatunk magunknak. Legegyszerűbb a *Helmholtz*-tól származó.

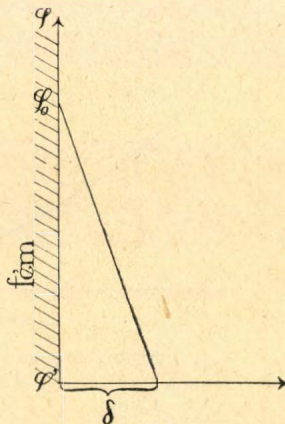
molekuláris kondenzátor elmélete. Ennek értelmében a fém pozitív töltése a fém felületi síkjában van, az oldatban levő összes fölös negatív ionok pedig az oldat határán, a fémfelülettől egy molekulányi távolságra helyezkednek el. A kettős réteget tehát ez esetben síkkondenzátornak tekinthetjük, melynek fegyverzeteti egymástól δ távolságra vannak, ha δ az ionok elektromos súlypontjának a fémfelülettől való távolsága (kb. $1-2 \cdot 10^{-8}$ cm). A potenciáleoszlást a kettős rétegben az 1. ábra mutatja, melynek abszcisszája a fémfelülettől való távolság, ordinátája pedig az elektromos potenciál (φ) az illető helyen. Ily síkkondenzátor kapacitása

$$K = \frac{d}{4\pi\delta} \quad 1.$$

ha d a fegyverzetek között levő közeg dielektromos állandója. A felületegység töltése tehát

$$q_0 = \frac{d}{4\pi\delta} \Delta\varphi_0 \quad 2.$$

hol $\Delta\varphi_0 = \varphi_0 - \varphi'$ a fegyverzetek közti potenciálkülönbség. Ha d helyébe az ionok



1. ábra.

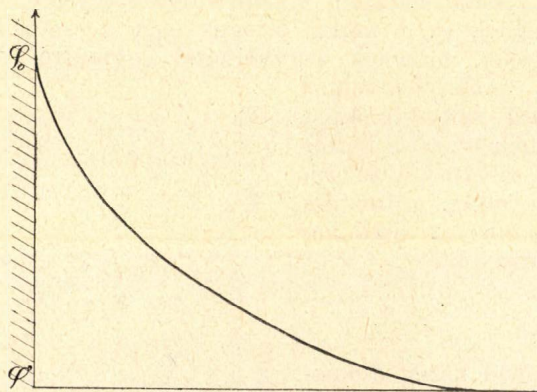
dielektromos állandójának megfelelő értéket (4–6) helyettesítünk, akkor a kettős réteg kapacitása $20\text{--}30\text{ MF/cm}^2$ -nek adódik jó meg-
egyezésben az elektrokapillárgörbe alapján nyert kísérleti értékkel¹
(lásd alább).

Mindamellett a *Helmholtz*-féle elmélet nem lehet szigorúan igaz, mert nem veszi tekintetbe az ionok hőmozgását és nem ad magyarázatot az elektrokinetikus jelenségekre, melyek arra mutatnak, hogy a kettős réteg egy része az oldat belsejébe nyúlik. Kétséges továbbá, jogosult-e az ionok dielektromos állandójával számolni.

A *diffúz kettős réteg* elmélete, melyet főleg *Gouy*, *Chapman* és *Herzfeld* dolgoztak ki, abból indul ki, hogy az ionok eloszlása a kettős rétegben két ellentétes irányú hatásnak az eredője. A hőmozgás a pozitív és negatív ionokat egyenletesen törekszik a folyadékban elosztani, a fémfelület (fenti példában felvett) pozitív töltéseinek elektrosztatikus vonzó, illetve taszító hatása pedig azt fogja eredményezni, hogy a fölös anionok a fémfelülethez lehetőleg közel helyezkednek el. A hőmozgás és az elektrosztatikus erők egyensúlya folytán előállott töltéselosztás az oldatban hasonló lesz a légkörben a nehézség és a molekulák kinetikus mozgása következtében előállott eloszláshoz. A negatív ionok közvetlenül a fém felületén lesznek legnagyobb túlsúlyban, az oldat belseje felé e fölösleg a barometrikus magassági képletnek megfelelően csökken. A potenciál eloszlását a kettős rétegben a 2. ábra mutatja. A kettős rétegben levő töltés a barometrikus magassági formulához hasonló módon számítható ki.²

A diffúz kettős rétegből számított kapacitás 240 MF/cm^2 -nek adódik, ami kb. tízszerese a kísérletileg talált értéknek. Tehát ez az elmélet sem szolgáltatja a valóságnak hű képét, bár némi felvilágosítást nyújt az elektrokinetikus jelenségekre vonatkozóan.

A kettős réteg *Stern-féle adszorpciós elmélete*. A molekuláris kondenzátor és a diffúz kettős réteg elméletének egyesítése útján



2. ábra.

*Stern*³ dolgozott ki egy elméletet, mely lényeges haladást jelent az előzőekkel szemben, amennyiben az ionok specifikus adszorpcióját is tekintetbe veszi. Ez elmélet értelmében a kettős réteg képe idealizálható: a fém pozitív töltése (ha ismét előbbi példánknál maradunk) egyenletes felületi sűrűséggel ($+e_0\text{ cm}^2\text{-ként}$) a fém felüle-

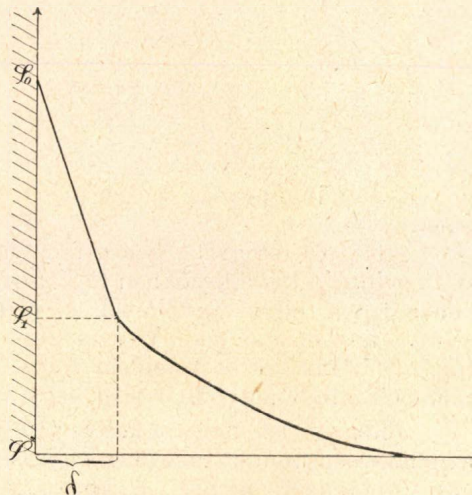
¹ A kettős réteg kapacitása az elektródok polarizációs kapacitásából közvetlenül is meghatározható. Lásd erre vonatkozóan *T. Erdey-Grúz und G. Kromrey*, *Z. physikal. Chem. (A)* **157**, 213, 1931.

² *G. Gouy*, *Ann. Phys.* **7**, 127, 1917; *D. L. Chapman*, *Phil. Mag.* **25**, 475, 1913.

³ *O. Stern*, *Z. Elektrochem.* **30**, 508, 1924.

tén helyezkedik el. A negatív töltés egy része a fémfelület-től δ távolságban levő síkban van ($-\varrho_1$ töltés cm^2 -ként potenciál φ_1), a másik része pedig az oldat belseje felé aszimptotikusan csökkenő sűrűséggel mint folytonos térbeli töltés helyezkedik el (a felületre merőleges 1 cm^2 keresztmetszetű oszlopban összesen $-\varrho_2$ töltés). A potenciálesést a kettős rétegben a 3. ábra mutatja. Mivel a galvanipotenenciál ($\Delta\varphi_0 = \varphi_0 - \varphi'$) adva van, az elméletnek négy mennyiséget (ϱ_0 , ϱ_1 , ϱ_2 , φ_1) kell meghatározni.

A fém felületi töltése molekuláris kondenzátor egyik fegyverzetét képezi, erre tehát érvényes



3. ábra.

$$\varrho_0 = \frac{d}{4\pi\delta} (\varphi_0 - \varphi_1) \quad 3.$$

A kettős réteg folyadékba eső felének diffúz részére pedig a diffúz kettős rétegre vezetett Gouy-féle egyenlet érvényes:

$$\varrho_2 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi} \cdot \frac{c}{18}} \left(e^{\frac{F\Delta\varphi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\Delta\varphi_1}{2RT}} \right) \quad 4.$$

hol D az oldat dielektromos állandója, c az elektrolitoldat összkoncentrációja és $\Delta\varphi_1 = \varphi_1 - \varphi'$. Világos továbbá, hogy $\varrho_0 = \varrho_1 + \varrho_2$.

ϱ_1 a fémfelület 1 cm^2 -én adszorbeált pozitív és negatív ionok különbségének felel meg: $\varrho_1 = \frac{F}{N} (n_+ - n_-)$, hol n_+ és n_- az 1 cm^2 -en adszorbeált pozitív, illetve negatív ionok számát, N pedig a Loschmidt-féle számot jelenti. n_+ és n_- értékét a Boltzmann-féle elv alapján az a munka ($\Delta\mu_+ + F\varphi_1$, illetve $\Delta\mu_- - F\varphi_1$) szabja meg, mely szükséges ahhoz, hogy egy grammatom pozitív, illetve negatív iont az oldat belsejéből a felületre vigyünk. $\Delta\mu_+$, illetve $\Delta\mu_-$ jelenti az adszorpciós rétegben és az oldat belsejében levő ionok kémiai potenciáljának a különbségét, vagyis a tisztán molekuláris erőktől származó adszorpciós potenciálokat. Ezekről Stern felteszi, hogy csak egy molekulatávolságra hatnak. Ez alapon meglehetősen bonyolódott számítással, melynek menete hasonló a Langmuir-féle adszorpciós izoterma levezetéséhez, a folyadékban levő molekuláris kondenzátor-rész töltéssűrűségére a következő kifejezés adódik:

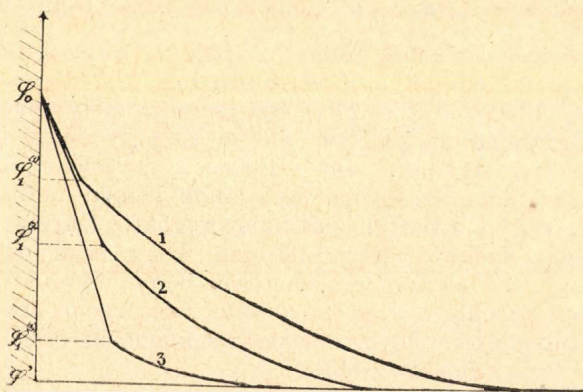
$$\varphi_1 = FZ \left\{ \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Delta\mu_- - F\Delta\varphi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Delta\mu_+ - F\Delta\varphi_1}{RT}}} \right\} \quad 5.$$

hol Z a felületegység adszorpciós telítését előidéző molok számát jelenti.

A kettős rétegről a *Stern*-féle elmélet alkotta kép fontosabb vonásait röviden a következőkben foglalhatjuk össze. φ_2 arányos az elektrolitkoncentráció négyzetgyökével, φ_1 pedig, kis koncentrációk esetén, arányos a koncentrációval. Vagyis híg oldatokban a töltés legnagyobb része a diffúz kettős rétegben foglal helyet, az oldat töményítésével azonban mind nagyobb része megy át a molekuláris kondenzátorba.

Jellemző az, hogy a kettős réteg szerkezetét nemcsak a potenciál-meghatározó ionok koncentrációja szabja meg. Tehát ugyanakkora galvanipotenciál mellett a kettős réteg szerkezete különböző lehet aszerint, hogy mekkora az idegen (nem potenciálmeghatározó) ionok koncentrációja.

E körülmény közelebbi megvilágítása céljából térjünk ismét vissza az ezüst elektród egyszerű példájához. Tiszta híg ezüstnitrát-oldat esetén a kettős réteg negatív fegyverzetét alkotó fölös nitrátionok legnagyobb részt a kettős réteg diffúz részében vannak jelen. Ha az oldathoz idegen elektrolitot adunk, melyet KA -val jelöljünk, akkor ennek ionjai is részt vesznek a kettős réteg felépítésében. A galvanipotenciál eközben nem változik, feltéve, hogy az új elektrolit nem lép reakcióba az ezüstnitráttal, és az ionok aktivitási együtthatójának a megváltozásától eltekintünk. A kettős réteg most az ezüst- és nitrátionokon kívül K^+ és A^- ionokat is tartalmaz az egyes ionok specifikus adszorpciós potenciáljai és az elektródpotenciál által megszabott mennyiségben, ugyanazonban, hogy az összes fölös negatív ionok száma a tiszta ezüstnitrát oldathoz képest csak annyiban változott, amennyiben a kettős réteg kapacitása megváltozott. A megnövekedett összkoncentrációnak megfelelően azonban a kettős réteget alkotó ionok



4. ábra.

egy része a diffúz részből átmegy a molekuláris kondenzátorba. A potenciál a molekuláris kondenzátor határán (φ_1) annál kevésbé fog az oldat belső részének a potenciáljától különbözni, minél töményebb az oldat (1. a 4. ábrát, hol 1—3 a kettős réteg növekvő elektrolitkoncentrációnak megfelelő potenciáeloszlását mutatja).

Világos a mondottak alapján, hogy a kettős réteg kapacitása függ az oldat koncentrációjától. Mivel a diffúz kettős rétegben lévő töltések távolabb vannak a fém felületen lévő ellentétes előjelű töltésektől, mint a molekuláris kondenzátort alkotó töltések, azért híg oldatokban a kapacitás kisebb mint tömény oldatokban. A kapacitásnak a Stern-féle elméletből számított értéke megegyezésben van a kísérletileg talált értékkel.

b) Az elektrokinetikus jelenségek.

A kettős réteg adszorpciós elmélete pontos magyarázatot ad az elektrokinetikus jelenségekre is. Ez utóbbiak lényegében abban állnak, hogy folyadékkal érintkező szilárd fázisok általában az érintkezős felületre tangencialis elektromos erőter hatására egymáshoz képest elmozdulnak. Ha vízzel töltött kapilláris két vége között potenciálkülönbséget létesítünk, úgy a víz áramlásba jön a kapillárisban jelölve annak, hogy a víz és a kapilláris fala között potenciálkülönbség áll fenn (elektroozmosis). Hasonlóképen elmozdulnak elektromos erőter hatására folyadékban lebegő apró részecskék (kataforézis). De nem csak külső elektromotoros erő idéz elő elmozdulást ilyen rendszerben, hanem megfordítva külső erők által előidézett elmozdulás potenciálkülönbséget hoz létre. Ha pl. üvegkapillárison vizet préselünk keresztül, a kapilláris két vége között potenciálkülönbség lép fel, (áramlási potenciál). Az álló és mozgó felület között fellépő potenciálkülönbség az elektrokinetikus potenciál (ζ).

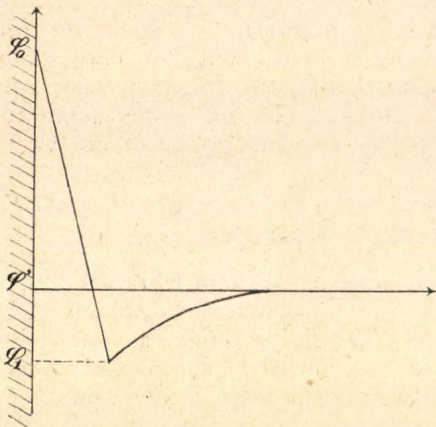
Az elektrokinetikus potenciálról hosszú ideig azt hitték, hogy azonos a két fázis közötti galvanipotenenciálkülönbséggel. Ez másszóval azt jelentené, hogy folyadék és szilárd fal egymáshoz képest való mozgásakor már a folyadék első molekularétege is elmozdul s ily módon a kettős rétegnek a folyadékba eső fele a maga egészében a folyadékkal mozog. Ez azonban ellenmondásban volna az általános tapasztalattal, hogy ilyen esetekben egy igen vékony folyadékréteg mindig együtt mozog a szilárd testtel. *Freundlich* mutatott rá arra, hogy a fázisok relatív elmozdulásakor a kettős réteg nem pontosan a fázisok határán szakad ketté, hanem a folyadékba eső fegyverzet egy része a szilárd testtel együtt mozog el. Az elektrokinetikus potenciál tehát nem azonos a galvanipotenenciállal, hanem attól független.

Stern szerint első megközelítésben feltehető, hogy elmozduláskor a molekuláris kondenzátor tapad a szilárd falon, vagyis $\zeta = \Delta q_1$. Ez a fentebb mondottak alapján megérthetővé teszi, hogy a ζ -potenciál csak egy esetről esetre változó részét teszi ki a galvanipotenenciának.

Az elektrokinetikus- és galvanipotenenciál különbözősége legjobban talán abból világlik ki, hogy a kettő egészen más függvénye a koncentrációnak. *Freundlich* és *Rona*,¹ továbbá *Coehn* és *Schafmeister*² kimutatták, hogy, míg a galvanipotenenciál kizárólag a potenciálmeghatározó ionok koncentrációjától függ, addig az elektrokinetikus potenciált az összes az oldatban jelenlévő ionok befolyásolják. Ez könnyen

¹ *H. Freundlich* u. *P. Rona*, Ber. Berl. Akad. 1920, 397.

² *A. Coehn* u. *O. Schafmeister*, Z. physikal. Chem. 125, 401, 1927.



5. ábra.

megérthető, ha meggondoljuk, hogy a molekuláris kondenzátor határán fellépő potenciál ($\Delta\varphi_1 \sim \zeta$) az oldat összkonzentrációjától függ.

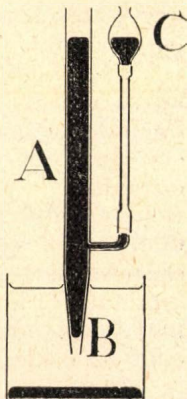
Hasonlóképen megérthető, hogy észrevehető nagyságú elektrokinetikus potenciál csak híg oldatokban lép fel. Tömény oldatok esetén praktice az egész töltés a molekuláris kondenzátorban van, tehát a kettős réteg a maga egészében elmozdul a szilárd fallal, az álló és mozgó felület között észrevehető potenciálkülönbség nem lép fel.

Már *Freundlich* rámutatott arra, hogy a ζ -potenciálnak nemcsak a nagysága független a galvanipotenciálétól, de előjele is más lehet. Ez akkor következik be, ha az egyik ion lényegesen jobban adszorbeálódik a felületen mint a másik. Ha pl. az anion adszorpciós potenciálja lényegesen nagyobb a kationénak, akkor előállhat az az eset, hogy a molekuláris kondenzátorban több főlös negatív ion van jelen mint amennyi a fém pozitív töltésének megfelel. Ennek a következtében a molekuláris kondenzátorban nagyobb a potenciálesés mint a galvanipotenciál (l. 5. ábra). A diffúz részben most annyi pozitív töltés lesz jelen, amennyi szükséges ahhoz, hogy az oldat belsejében a galvanipotenciál által megszabott potenciál uralkodjon. Ebben az esetben az elektrokinetikus potenciál ellentétes előjelű mint a galvanipotenciál: a fém belseje az oldat belsejéhez képest pl. pozitívabb potenciálon van, az elmozduló fémrészek az oldathoz képest mégis negatív töltést mutatnak.

c) Az elektrokapillárgörbe.

A kettős réteg szerkezetének tanulmányozása szempontjából az elektrokinetikus jelenségek mellett a legfontosabb szerepet a felületi feszültségnek a potenciállal való változását feltüntető elektrokapillárgörbe játssza. Ez utóbbit legbehatóbban a higanynál tanulmányozták.

A higany felületi feszültsége a kapillárelektrometerben határozható meg, melynek legegyszerűbb alakját a 6. ábra mutatja. A *C* nivóedény magasságának változtatásával elérhető, hogy a vizsgálandó oldatba merülő *B* kapillárisban a higanymeniszkusz meghatározott helyre álljon be. A higanyoszlop magassága az *A* szárban arányos a higany felületi feszültségével a kérdéses oldatban. Az oldat merkuronkoncentrációjának változtatásával a higany és az



6. ábra.

oldat közötti galvanipotenciál tetszés szerint beállítható. A koncentráció változtatása történhet hígítás útján is, de általában a meniszkusz polározása útján szokott történni.¹ Ha ugyanis a kapillárisban lévő higanyfelületet megfelelő potenciálkülönbség (V) közbe iktatásával ugyanabba az oldatba merülő nagy higanyfelülettel kötjük össze, akkor a kapillárisban lévő oldat merkuroionkoncentrációja addig fog változni, míg koncentrációs polarizáció folytán az elektrodpotenciál a külső potenciálnak megfelelő értéket nem veszi fel.

Ha híg merkuroso oldatba merülő higanyfelületet katodosan polározunk, akkor a felületi feszültség a polározó feszültség növelésével kezdetben nő, majd maximumon áthaladva ismét csökken. E jelenség magyarázata *Helmholtz* és *Lippmann* szerint a higanyfelület töltésének a változásában keresendő. E töltések taszító hatása ugyanis a higanyfelületet nyújtani igyekszik s így a felületi feszültséget csökkenti. Az, hogy negatív polározás következtében kezdetben növekszik a felületi feszültség, annak a jele, hogy a higanyfelületnek eredetileg pozitív töltése van mely a negatív polározás következtében csökken. A maximumban a felület töltése nulla, azon túl a polározás folytán negatív töltésre tesz szert és ezek taszító hatása folytán a felületi feszültség ismét csökken.

Egyszerű izoterm körfolyamattal kimutatható, hogy

$$\frac{\delta \sigma}{\delta V} = \frac{\delta \sigma}{\delta \Delta \varphi} = -E \quad 6.$$

hol σ a higany felületi feszültsége, E a felületegység töltése. Az elektrokapillárgörbe maximuma ott van, hol a felületi töltés $E=0$. Ha a kettős réteg kapacitása K állandónak tekinthető és csak ion-kettős réteg van jelen, akkor $E=K \Delta \varphi$. Ez egyenletből integráció útján következik

$$\sigma_{\max} - \sigma = \frac{1}{2} K (\Delta \varphi)^2 \quad 7.$$

hol σ_{\max} az $\Delta \varphi=0$ állapotnak megfelelő felületi feszültség. Ebben az esetben tehát az elektrokapillárgörbe parabola. (7. ábra, 1.)

A kettős réteg kapacitása az elektrokapillárgörbe alakjából kiszámítható: 7.-ből u. i. differenciálás útján kapjuk:

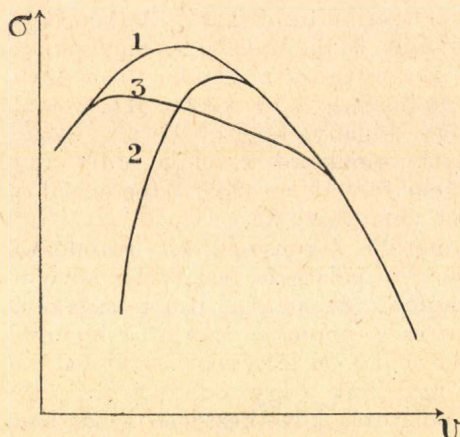
$$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Delta \varphi^2} = -\frac{\delta E}{\delta \Delta \varphi} = -K \quad 8.$$

Ideális esetben az elektrokapillárgörbe, mint azt *Krüger* és *Krumreich*¹ KNO_3 oldatra kimutatták, valóban parabola, általában azonban többé kevésbé eltér ettől az alaktól. Ez eltéréseket melyekből fontos következtetések vonhatók a kettős réteg szerkezetére, különösen *Gouy* és újabban *Frumkin*² tették beható vizsgálat tárgyává. Az elektrokapillárgörbe alakját a legtöbb elektrolit és nemelektrolit

¹ Hogy a kísérlet ily körülmények között kivihető legyen, szükséges, hogy az oldat kis higanyso-koncentráció mellett egy idegen elektrolitot tartalmazzon aránylag nagy koncentrációban.

² *F. Krüger* u. *H. Krumreich*, *Elektrochem.* 19. 617, 1913.

² *L. pl. A. Frumkin*, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 7, 235, 1928.



7. ábra.

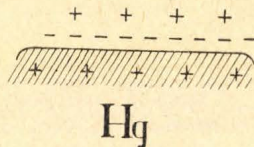
befolyásolja. Az *emelkedő ág* helyzetét és alakját az anion minősége szabja meg. A higanyfelület pozitív töltése ugyanis ezek adszorpcióját elősegíti s a maximumtól elegendő távolságban a kationok adszorpcióját annyira csökkentti, hogy befolyásuk még akkor sem érvényesül, ha kapilláraktívek. Ha az anion kapilláraktív, vagyis adszorpciós potenciálja a higanyfelületen nagy, akkor több anion adszorbeálódik mint a higanyfelület pozitív töltésének megfelelő. A fölös anionokkal egyenlő mennyiségű kationok egy második adszorpciós rétegben vannak

elektrosztatikus erők által megkötve. A kettős réteg szerkezetét a 8. ábra mutatja. Ennek megfelelően az elektrokapillárgörbe emelkedő ága nagyobb negatív potenciálok irányába tolódik el. (7. ábra, 2.)

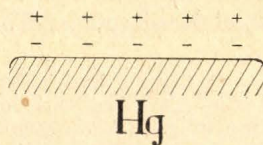
A *maximumra* az elektrolitek kétféle hatást gyakorolnak: egyrészt nagyságát változtatják, másrészt helyzetét tolják el. A sók egyrésze (K_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2HPO_4) növelik a felületi feszültségnek a maximumát, jeléül annak, hogy negatív adszorpciót szenvednek a higanyfelületen (kapillárinaktívek). Ez oldatokban a maximum helyén a higany potenciálja kb. 0.50 voltal negatívabb a normál kalomel-elektrodnál.

Az elektrolitek legnagyobb része azonban csökkenti a felületi feszültséget jeléül annak, hogy pozitív adszorbeálódna (kapilláraktívek). Ezeknek az oldatában a maximum lényegesen (több tized voltal) negatívabb potenciálnál lép fel, mint a kapillárinaktív oldatokban. Mivel termodinamikai okoknál fogva kell, hogy a maximum helyén a higanyfelület töltése nulla legyen, az eltolódásból arra lehet következtetni, hogy a maximum helyén olyan kettős réteg van jelen az oldatban, melynek negatív fegyverzete van a higany felé fordítva (9. ábra). E kettős réteg az anion specifikus adszorpciója következtében a már vázolt módon jön létre. Ez esetben tehát a maximum helyén van potenciálkülönbség a higany és az oldat között, bár a higany töltése nulla.

Kapillárinaktív oldatokban a maximum helyén a higanynak nincs töltése és ion-kettős-réteg nincs jelen. Ebből hosszú időn át arra következtettek, hogy ebben az esetben a higany és az oldat között nincs potenciálkülönbség (nullaelektrod). A maximumig polárizott higany-elektrod bármely más elektróddal elemmé kapcsolva ennek elektromotoros ereje egyenlő



8. ábra.



9. ábra.

volna az illető elektród abszolút potenciáljával. A dolog azonban mint arra utjabban *Frumkin* mutatott rá, nem ilyen egyszerű, mert nemcsak ionok, hanem adszorbeált nemelektrolitmolekulák is hozhatnak kettősréteget létre. Ha ugyanis dipolmolekulák irányítottan, vagyis úgy adszorbeálódnak, hogy dipoltengelyük egymáshoz párhuzamosan helyezkednek el, vagy ha nem dipolmolekulák adszorpció következtében deformálódnak s ezáltal dipollá lesznek, akkor ily módon is kettős réteg jön létre. Ha a maximum helyén ilyen kettős réteg van jelen, akkor a fém és oldat közötti potenciálkülönbség nem nulla. Ilyen kettős réteg jelenlétére mutat a nemelektrolitek befolyása az elektrokapillárgörbe alakjára.

Nemelektrolitek, melyeknek hatása úgy vizsgálható, hogy valamely kapillárinaktív elektrolitoldathoz adjuk azokat hozzá, az elektrokapillárgörbe maximumát egyrészt csökkentik, másrészt eltolják. Ebből arra lehet következtetni, hogy a maximum helyén adszorbeált dipóloktól származó kettős réteg van jelen. A maximumtól távolodva a nemelektrolitek hatása mind kisebb lesz s végül eltűnik (7. ábra, 3. görbe). Ennek oka a következő: a maximumban ion kettős réteg nincs, a „kémiai” adszorpciós erők szabadon érvényesülhetnek. A maximumtól távolodván, kialakul az ion kettős réteg. Ennek elektromos tere a nemelektrolit-molekulákat a kettős rétegből kiszorítja s helyükbe vízmolekulákat von be, mert a nemelektrolitek dielektromos állandója kisebb a vízénél. A maximumtól elegendő távolságban a nemelektrolit nem gyakorol észrevehető befolyást a higany felületi feszültségére (7. ábra, 3.).

A nemelektrolitekre vonatkozó tapasztalatok igen valószínűvé teszik, hogy tiszta vizes oldatokban a vízmolekulák, melyek szintén dipólok, szenvednek irányított adszorpciót a felületen. Ha ez így van, akkor az elektrokapillárgörbe maximuma a kapillárinaktív oldatokban sem felel meg az elektródpotenciál nullpontjának.

Ha az elektrokapillárgörbe maximuma kapillárinaktív oldatokban valóban az elektródpotenciál (és nem csak a töltés) nullpontjának felelne meg, vagyis ha csak ion kettős réteg volna jelen, akkor várható volna, hogy a töltés nullpontja minden fém esetén ugyanannál a potenciálnál legyen. Ez azonban, ellentétben a régebbi véleménynel, nincs így. *Frumkin* és *Gorodetzkaya*¹ kimutatták, hogy 40%-os thalium-amalgam felületi feszültségének a maximuma 0,5 voltal negatívabb potenciálnál van, mint a tiszta higanyé ugyanabban az oldatban. Ebben az esetben úgy látszik, hogy az eltolódást az amalgamban kialakuló kettős réteg okozza. Megolvasztott galliumnál a kapillárelektromos maximum szintén 0,4 voltal negatívabb potenciálnál fekszik, mint a higanyé.

A fém töltésének nullpontja az elektrokapillárgörbével csak folyékony fémeknél határozható meg. *Frumkin*-nak azonban sikerült az adszorpció közvetlen tanulmányozása útján szilárd elektródokon is meghatározni a töltés nullpontját. Így *Proskurin* és *Frumkin*² azt találták, hogy fémezüst KNO_3 tartalmú híg $AgNO_3$ -oldatból a kon-

¹ A. *Frumkin* u. A. *Gorodetzkaya*, Z. physikal. Chem. **136**, 451, 1928.

² A. *Proskurin* u. A. *Frumkin*, Z. physikal. Chem. (A) **155**, 29, 1931.

centrációtól függően pozitíve vagy negatíve adszorbeál ezüstnitrátot. Ha ugyanis ezüst lemezt $1,5 \cdot 10^{-5}$ normálnál hígabb ezüstnitrátoldattal hozunk össze, akkor az oldatból ezüstionok válnak le a fémre s azt pozitívan töltik fel. A leváltott ezüstionok a kettős rétegben megkötik a hozzájuk tartozó nitrátionokat: az oldatból ezüstnitrát tűnik el, vagyis pozitív adszorpció áll elő. Az említetttnél hígabb oldatban a fémfelületről ezüstionok mennek oldatba, a fém negatíven töltődik fel. Az ily módon a kettős rétegbe került ezüstionok legnagyobb részét az oldatban nagy koncentrációban jelen levő káliumionok váltják fel, az ezüstionok koncentrációja az oldatban megnő, vagyis negatív adszorpció áll elő. $1,5 \cdot 10^{-5} n$ ezüstnitrátoldatban sem pozitív, sem negatív adszorpció nem következik be, jelölül annak, hogy a fém ezüst ez oldattal szemben nem töltődik fel. Az ezüst elektród potenciálja ebben az oldatban kb. 0,2 voltal pozitívabb a norm. kalomelektrodnál. Tehát az ezüst töltésének a nullpontja közel $\frac{3}{4}$ voltal pozitívabb potenciálnál van, mint a higanyé. Azokról az okokról, amelyek előidézik azt, hogy kémiaiilag oly közelálló fémek töltésének a nullpontja, mint az ezüst és a higany, ily különböző potenciáloknál van, semmit sem tudunk.

Az elektrokapillárgörbére és az elektródtöltés nullpontjára vonatkozó vizsgálatok még távolról sem adtak minden felmerülő kérdésre feleletet. Annyi azonban kétségtelen, hogy a töltés nullpontja általában kapillárinaktív oldatokban sem felel meg az elektródpotenciál nullpontjának. Az elektrokapillárgörbe segítségével tehát az elektródok potenciáljának abszolút értékét meghatározni nem lehet. Mivel az abszolút potenciálok meghatározása *Billiter*¹ által ajánlott elektrokinetikus jelenségen alapuló módszerekről is kiderült, hogy lényegében a töltés nullpontját mérik, a helyzet ma az, hogy az elektródok abszolút potenciáljának akárcsak közelítő meghatározására alkalmas módszert nem ismerünk.

II. Folyadékok szabad felületén fellépő kettős réteg (vízesési elektromosság).

A folyadékok szabad felületén fellépő kettős réteg a folyadékban felszálló gázbuborékok töltése, továbbá a levegőnek vízesések közelében tapasztalható elektromos töltése útján árulja el jelenlétét. A fellépő töltés természetesen ez esetben is a kettős réteg elszakításának a következménye. A lényeges eltérés az előbb tárgyalt esetektől abban áll, hogy mint *Lenard* és tanítványai kimutatták, a kettős rétegnek mindkét fegyverzete a folyadékban van, a másik fázis (levegő) nem tartalmaz kettős réteget. Ennek megfelelően a folyadék közelében a levegőben, illetőleg a vákuumban csak akkor lép fel töltés, ha a folyadék felületére nagy tangenciális erő hat, melynek következtében a felületről töltéssel bíró apró cseppek válnak le. Ezek a levegőben, illetőleg vákuumban lebegnek s annak töltését okozzák.² E felté-

¹ L. pl. *J. Billiter*, Monatshefte für Chemie 53 és 54, 813, 1929.

² Hogy az egész kettős réteg a folyadékban van, az a következő kísérleti tényekből tűnik ki: Folyadékok felületi feszültsége gőzükkel szemben u. akkora mint tiszta levegővel szemben. Levegő és folyadék között nem lép fel surlódási

tel adva van folyadék alatt fejlődő gázok esetén, melyeknek elektromos töltését már *Gay-Lussac* is említi vízéséseknél („vízésési elektromosság”), továbbá a közönséges permetezésnél.

*Busse*¹ és *Bühl*² a töltéshordozók vizsgálata alapján közvetlenül is kimutatták, hogy a töltéshordozók valóban a kérdéses folyadék cseppecskéiből állnak. A legkisebb észlelt cseppek sugara elektromos térben való vándorlási sebességeikből számítva $40 \cdot 10^{-8}$ cm-nek adódott, ami lényegesen nagyobb a gázionok méreténél. A töltéshordozók nagyságából és előjeléből a kettős réteg szerkezetére lehet következtetni.

Magas vákuumban desztillált teljesen tiszta *higany* esetén,³ mely csak a permetezéskor állott 10^{-3} mp-nél rövidebb ideig levegővel érintkezésben, kizárólag pozitív töltéshordozók lépnek fel jelül annak, hogy a kettős réteg pozitív fegyverzete foglal közvetlenül a felületen helyet, a negatív fegyverzet pedig a folyadék belsejében van. A töltéssel bíró legnagyobb cseppek méretéből a kettős réteg vastagsága $150 \cdot 10^{-8}$ cm-re tehető. Az elektron-szegény (pozitív) felületi réteg létrejöttét *Lenard* arra vezeti vissza, hogy a felületen a molekuláris erőktől származó belső nyomás kisebb, mint a folyadék belsejében.

Ha a tiszta, vákuumban desztillált *higany* 10^{-3} mp-nél hosszabb ideig állt levegővel érintkezésben vagy ha idegen fémeknek a nyomait tartalmazza, akkor negatív töltéshordozók is lépnek fel. Mivel idegen fémek legkisebb nyomai (pl. 10^{-9} % *Zn*) is előidézik negatív töltéshordozók fellépését, az utóbbiak hiánya igen érzékeny kritériuma a *higany* tisztaságának.

Mások a viszonyok *dielektromos folyadékok* esetén, melyeknél primér módon kizárólag negatív töltéshordozók lépnek fel, jelül annak, hogy a kettős réteg negatív fegyverzetét fordítja kifelé. A kettős réteg ebben az esetben *Lenard* szerint azáltal jön létre, hogy a molekuláris erők hatása alatt az egyes molekulák nagyobb tömegű pozitív részei a folyadék belseje felé tolódnak el a kisebb tömegű negatív részekhez (elektronokhoz) képest. A felületi molekulák eme deformációjához asszociáló folyadékoknál hozzájárul az is, hogy a nagyobb komplex molekulákra a folyadék belseje felé nagyobb vonzóerő hat, mint a kisebb egyes molekulákra. Annak a magyarázata, hogy a levállott cseppek szabad töltést visznek magukkal, fel kell tenni, hogy a kettős rétegen belül az alsóbb réteg molekulái elektronokat adnak át a felsőbb rétegének, különben egész molekulák leszakításával nem volna töltés előídezhető. A fellépő negatív cseppek maximális átmérőjéből a kettős réteg vastagsága körülbelül $150 \cdot 10^{-8}$ cm-nek adódik.

Elektrolitoldatok esetén a folyadék szabad felületén képződő kettős réteg felépítésében az ionok is részt vesznek. A tapasztalat

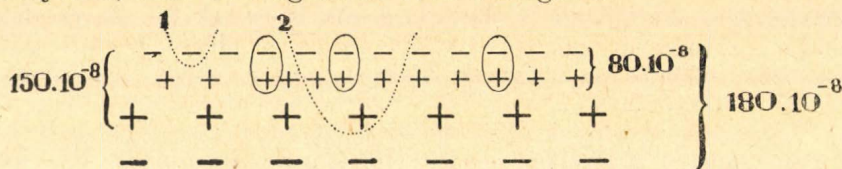
elektromosság feltéve, hogy a folyadék felületéről nem szakadnak le apró cseppek. Folyadék-felület eltűnése nem von elektromos hatást maga után. Ellenben fellép töltés a környezetben, ha pl. folyadéksugár úgy ütközik valamely akadályba, hogy rendkívül apró cseppecskék válnak le belőle. L. erre vonatkozóan pl. *A. Bühl* Ann. Phys. 80, 137, 1926.

¹ *W. Busse*, Ann. Phys. 76. 493. 1925.

² *A. Bühl*, l. c.

³ *A. Bühl*, l. c.

szerint ugyanis ebben az esetben nemcsak negatív, hanem pozitív töltéshordozók is fellépnek. Éspedig az a szabályszerűség mutatkozik, hogy a legnagyobb negatív részecskék kisebbek ($80 \cdot 10^{-8}$ cm) a legkisebb pozitív részecskéknél. Ez arra mutat, hogy elektrolitoldatok felületén három térbelileg elválasztott töltésréteg van jelen (10. ábra). Közvetlenül a felületen vannak a negatív töltésű oldószermolekulák. Azok a cseppek, melyek ebből a rétegből szakadnak le (10. ábra, 1. pontozott vonal), negatív töltésűek. Alatta helyezkednek el az elektrolit hidratált kationjai és a nagy, pozitív töltésű oldószermolekulák. Azok a cseppek, melyek oly mélységből szakadtak le (10. ábra, 2. pontozott vonal), hogy ennek a rétegnek is tartalmazzák részeit, általában pozitív töltésűek. Legalul vannak az elektrolit hidratált anionjai. A mind a három réteget tartalmazó cseppek természetesen elektromosan semlegesek. Pozitív töltésű részecskék áltál léphetnek fel, hogy a kettős réteg elektromos tere csak részben származik szabad töltésektől (azaz ionoktól), egy része a molekulák dielektromos polározására vezethető vissza (vagyis dipoloktól ered). Ennek következtében a második rétegben több kation lehet jelen, mint amennyi a felület szabad negatív töltésének megfelel. A leszakított részecskék töltésére a polározott molekulák (dipolok) természetesen nincsenek befolyással, mert ezek egészben véve semlegesek.



10. ábra.

Lenard szerint a szilárd dielektrikumok felületén fellépő kettős réteg hasonló természetű, mint a folyékony dielektrikumok esetén, vagyis a kettős réteg szerkezetében megmeredéskor nem áll be lényeges változás. Ez összhangban van azzal, hogy Kähler és Dorno¹ szerint kukoricaliszt, cukorpor s egyéb poralakú testek előállításuk után annál nagyobb negatív töltéssel bírnak, minél finomabb eloszlásúak.

Hogy szilárd testek finom pora mily nagy töltéssel bírhat, azt mutatják a poralakú termékek (liszt, cukor, szénpor stb.) előállításával foglalkozó üzemekben előforduló porrobbanások. E robbanások az aprítógépekből szoktak kiindulni, vagyis onnan, ahol a kettős réteg elszakítása s ennek folytán a szabad töltések felhalmozódása végbemegy. A robbanást, mely természetesen csak gyúlékony anyag esetén következhet be, elősegíti a finom por nagy felületén adszorbeált oxigén is.

Die elektrische Doppelschicht II.

Zusammenfassender Bericht über die Struktur der elektrischen Doppelschicht. Es werden auch die Erscheinungen der Elektrokinetik, der Elektrokapillarkurve und der Wasserfallelektrizität im Zusammenhang mit der Doppelschicht besprochen.

T. v. Erdey-Grúz.

¹ Kähler und Dorno, Ann. Phys. 77, 71, 1925.

Egy új súlybüretta ismertetése.

Bicskei József-től.

Az általam tervezett súlybüretta: két csappal ellátott készülék, melynek szélesebb része egyrészt talpazatul szolgálhat, másrészt pedig lehetővé teszi, hogy a büretta állványkarikába vagy szűrőállványba legyen helyezhető (l. a mellékelt ábrát).

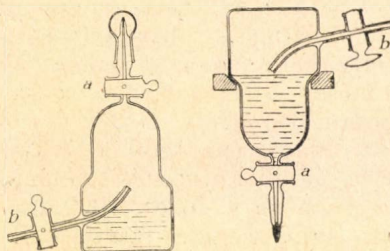
A bürettát két módon használhatjuk aszerint, hogy kisebb, vagy nagyobb folyadékmennyiséggel kívánunk dolgozni.

I. Abban az esetben, ha mintegy 20 cm^3 mérőoldat elegendő, úgy a bürettát a 2. helyzetben az „a” csapon át töltjük meg. Ha a felszívott folyadék felszíne legfeljebb 2—3 mm-nyire közelíti meg a „b” csap belső szárának végét, úgy ennek belvilága és maga a csap egyáltalán nem is érintkezik a folyadékkal, ha a készüléket a töltés után lassan az 1., majd ismét a 2. helyzetbe fordítjuk.

II. Abban az esetben pedig, ha a büretta egész — mintegy 50 cm^3 -nyi térfogatát hasznosítani akarjuk, akkor a töltés az 1. helyzetben történik. A mérőoldat a készülékbe ekkor a „b” csapon keresztül jut, melyhez gumicsővel ideiglenesen egy toldalékcsővet kapcsolunk. Töltés után a toldalékcsővet eltávolítva a 2. helyzetben mindkét csapot kinyitjuk, míg a „b” csapon át egy légbuborék jut a bürettába.

A titrálást mindkét esetben a 2. helyzetben végezzük és a titrálás sebességét szükséghez képest a „b” csappal is szabályozhatjuk.

A büretta¹ lemérése alkalmával a két csap, valamint az „a” csap külső szárához csiszolt védőszüveg teljesen elzárják a mérőoldatot a külvilágtól.



Poralakú lisztjavító anyagok kimutatása.

Pap Lajos-tól.

A dolgozat a Kir. József Műegyetem Élelmiszerkémiai Tanszékén készült.
Vezető: *Dr. Vuk Mihály* műegy. ny. r. tanár.

A kémiai lisztjavító anyagok az utolsó öt esztendőben állandóan tért hódítottak, használatuk mértéke Magyarországon az 1930. évben ugrásszerűen emelkedett, ami arra vezethető vissza, hogy ebben az esztendőben a termés egy része sütőipari szempontból rendkívüli hibákat tüntetett fel. Gyakori jelenség volt a kenyértésztának a kelésnél történő elfolyósodása, a lisztjavító anyagok pedig ilyen esetben jól

¹ Az itt ismertetett súlybüretta egyedárúsítását a „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf” vette át.

megfigyelhető, értékes javító hatást fejtenek ki, csökkentik a kenyér lágyulását és a szétfolyó, erőtlén, nehezen feldolgozható tömegnek rugalmasságot kölcsönöznek. 1930/31. évben a lisztjavító anyagok használata olyannyira megszokottá vált a malom és pékiparban, hogy a kémiai lisztkezelés megszűnésére a búzaminőség javulásával sem számíthatunk. A lisztjavítás részben divat jellegű, a liszthez kevés perszulfátot adva, a malom úgy véli, hogy mindent megtett a lisztminőség érdekében, amit a tudomány és a gyakorlati tudás rendelkezésére bocsát.

Magyarországon a lisztjavítóanyagok használata állandóan tilos volt, de alkalmazásukat több-kevesebb megszorítással lehetővé tették. Legújabbban a 46.200/1932 F. M. számú rendelet az összes kémiai lisztjavító szereket eltiltja és hatóanyagukat kevés kivétellel névszerint is megjelöli. Az érdekeltek részéről természetesen mozgalom indult meg a rendelet hatályon kívül való helyezése céljából,¹ mindenestre megállapítható, hogy a lisztjavító anyagok használatát aligha lehetne elkerülni, ha búzáunknál az 1930. évben tapasztalt rendellenesség újból fellépne: ezzel ellentétben jó minőségű termés esetén a kémiai javítás elkerülhetőnek mondható és az esetleges gyenge minőség a búzák megfelelő keverésével eltüntethető.

A lisztjavító anyagokat két, egymástól szigorúan el nem választható csoportba szokás osztani, az egyik csoport a sütőipari tulajdonságokat javítja, de a liszt színét nem változtatja meg, ezek a perszulfát, bromát, perborát és jodát. A másik csoport a minőség javításán kívül a liszt sárgás színét is halványítja, ami egy mázsa búzá-nál a nullás liszt mennyiségének 2—2½ kg-os növelését teszi lehetővé. Jellegzetesen fehéritő anyag a nitrogéndioxid, melynek javító hatást nem szokás tulajdonítani, hozzá hasonló a benzoylperoxid. A nitrosylklorid tartalmú klór javító és fehéritő, a nitrogéntriklorid inkább javító szer.

A lisztjavító anyagok oxidáló hatásúak, így valamennyien fehéritenek is, a fehéritő hatás a gázoknál és a buzazsírban oldódó benzoylperoxidnál már a lisztben jelentkezik; a szilárd halmazállapotú anyagok a tésztakésztésnél oldódva a kelés folyamán és a sütésnél vesztik el aktív oxigénjüket. A lisztnek a fehéritése a carotinnak részbeni, 40—60%-os elszintelenedésében áll, a carotin a kenyérsütésnél majdnem teljesen elszintelenedik, így a kenyér színének világosabbá tétele a liszt fehéredésétől független folyamat. Valamennyi lisztjavító fehériti a kenyeret, így a pék és vásárló közönség szempontjából *valamennyi lisztjavító anyag egyúttal fehéritő szer is.*

A lisztjavító anyagok a legkülönbözőbb elnevezés alatt kerülnek forgalomba. Magyarországra is eljutó röpiratokból és hirdetések-ből mintegy 80 nevet gyűjtöttünk össze. A kereskedelmi elnevezések sokasága mellett a tényleg elterjedt anyagok száma csekély, bár nagyszámú oxidáló szert próbáltak ki és ajánlottak lisztjavításra. A gáz-neműek közül újabban a nitrogéntriklorid (agene) terjedt el, a kevés nitrosylkloridot tartalmazó klórt (golo) szintén kiterjedten alkalmazzák,

¹ A 84.131/1932. F. M. sz. rendelet közegészségügyi okokból végérvényesen eltiltja a lisztjavító anyagoknak a malom- és pékiparban való használatát. Külföldi szállításnál igazolni kell, ha a megrendelő kezelt lisztet kíván.

a nitrogéndioxid előállítására szolgáló elektromos berendezés is sok malomban felfalálható (Dollinger eljárás). A szilárd anyagok közül a perszulfát, bromát és perborát terjedt el nagymértékben, lisztfehérítésre a benzóylperoxidot használják. Ismételten ajánlották a jodátot, de csak kis mértékben kerül forgalomba.

A gáznemű lisztjavító anyagok kimutatására kidolgozott eljárások állnak rendelkezésünkre, míg a szilárd lisztjavító anyagoknak az irodalomban ismertetett reakciói nem alkalmasak arra, hogy a javítószereket a szokásos kombinációk esetén egymás mellett kimutassuk. Az irodalomból *Jörgensen*¹ és *Kulman*² összefoglaló munkáit említjük meg. A lisztjavítóanyagok egymás melletti kimutatásának gyakorlati jelentősége is van, mert mindinkább elterjedt, hogy a különböző szereket, főleg a perszulfátot és bromátot együtt használják és a fehérítő eljárásokat javító szerek adagolásával kössék össze. A különböző anyagok mennyiségét a liszt tulajdonságaihoz és az elérendő célhoz igyekezzenek szabni. A liszt kezelésére használt anyagokat ismernünk kell, mert a pék a forgalomba hozott rendszeren perszulfát és bromát tartalmú pasztillákkal (Magnapan, Pendor) újból kezeli a lisztet, hogy a sütőipari hibákat teljesen kiküszöbölje. A legtöbb lisztnél a kémiai javításnak inkább szűk, mint tág határa van és a malomban vagy a péküzemben végzett túlságos kezelés egészen elronthatja a lisztet. Igen veszélyes a káliumbromátnak ismételt használata, mert az eredetileg szétfolyó, lágyuló tésztát rövidde, szakadozóvá teszi, a kenyér pedig kis térfogatú és „megszorult” lesz. A túlkezelés káros hatása a zsem-lénél jelentkezik legfeltűnőbben.

A szilárd lisztjavító anyagokat nemcsak a kis, hanem a nagy malmok is elterjedten használják, mert alkalmazásuk nem kíván költséges berendezést és megfelelő mennyiségben adagolva gyakran előnyös hatást fejtenek ki. A szilárd lisztjavító anyagok mennyisége egy métermázsa lisztre 6—15 g között váltakozik. A hatóanyag rendszeren 25—75% higító anyaggal (kalcium-, magnéziumkarbonát, kalciumfoszfát, keményítő) keverve kerül forgalomba.

A *poralakú lisztjavító anyagok kimutatására* a nedves Pekár-próbát *rögtön* a vízbemártás után 3%-os alkoholos benzidin-oldattal öntjük le, a perszulfát kék pontokat ad, a perborát zöldes színű, rövid idő múlva barnává váló gyűrűket és pontokat. Ezután megsavanyított káliumjodid oldattal (1 rész 2%-os KJ, 1 rész 10%-os H_2SO_4 és 1 rész 1%-os keményítő oldat) bromátra kémlelünk. Bromát és jodát jelenlétében újabb barnás fekete és kékes fekete pontok jelennek meg, azonkívül a benzidinnel kapott színeződés is a jódra jellemző szint veszi fel. Megsavanyított káliumjodid oldattal — benzoyl peroxid kivételével — az összes ajánlott szilárd lisztjavító anyagok fekete pontokat adnak, így kimutathatók.

Magyarországon a leggyakrabban és legnagyobb mennyiségben használt lisztjavító anyag a káliumperszulfát, amely Multaglut és Porit néven terjedt el. A perszulfátot gyakran bromáttal és esetleg kevés perboráttal együtt alkalmazzák, ilyen esetben a perszulfát

¹ Ann. fals. 22, 471 (1929).

² Z. f. Getreidew. 18, 162 (1931).

menntisége rendszeren kétszerese a többi hatóanyag mennyiségének. A perszulfátnak szokásos túlsúlya esetén az elővizsgálattal nem dönt-hetjük el, hogy használták-e a többi lisztjavító anyagot is a liszt kezelésére.

$K_2S_2O_8$. Perszulfát benzidin oldattal nedves Pekár-próbán *kék* színű pontokat ad, így könnyen kimutatható, de perborát is ad kékes pontokat, ezért gyenge perszulfát reakció esetén a perszulfátot el kell választanunk a perboráttól. Az elválasztás a perborát elbontása révén történik, a perborát fém sók jelenlétében néhány perc alatt elbomlik, míg a perszulfát hosszabb idő múlva is kimutatható.

$K_2S_2O_8(NaBO_3)$. Megnedvesített fa vagy üveglapra lisztet hintünk, felületét lesimítjuk és $70\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegített 1%-os ólomnitrát oldatba mártjuk. A Pekár-próbát öt percig pihentetjük, hogy időt adjunk a perborát oldására és elbomlására, ekkor újból az ólom oldatba mártjuk a mintát és öt perc múlva benzidinnel perszulfátra kémlelünk. A perszulfát nehezen oldódó ólom perszulfáttá alakult, ami hosszabb idő múlva is kimutatható.

$NaBO_3 \cdot 4H_2O$. A perborát benzidinnel nedves Pekár-próbán *zöld* színű köröket és pontokat ad, a körök középpontja fehér, a zöld szín néhány perc múlva barnára változik. A perborát kimutatásánál ügyel-nünk kell arra, hogy a perborát a nedves Pekár-próbán gyorsan elbomlik, ugyanis a liszt kataláz enzimet tartalmaz, ami a hidrogén-peroxidot és a hidrogénperoxidot szolgáltató perborátot elbontja. Az elbomlás sebessége függ a kataláz tartalomtól, ami a kiörlés százalé-kával emelkedik, nagymértékben függ a hőmérséklettől és a szem-csenagyságtól. Hatos lisztben egy-két perc alatt elbomlik a perborát, nullás lisztben tíz perc múlva is kimutatható. A perborát a lisztben is bomlást szenved, a bomlás előrehaladtával a körök pontokká ala-kulnak, a reakció folyton gyengül, végül benzidinnel nem kapunk szineződést, bár a perborát még megsavanyított káliumjodid oldattal kimutatható. Szóval előállhat az az eset, hogy perborát helyett per-szulfátra vagy bromátra kapunk gyenge reakciót.

A perborátot többnyire bromáttal és perszulfáttal együtt hasz-nálják, ilyen esetben egy mázsa buzalisztre $0.5\text{--}2\text{ g}$ nátriumperbo-rátot vesznek, rozsliszt és csírázott gabonából őrlött liszt javítására egyedül is (Elco I.) használják. A perborátot a szokásos $20\text{--}30$ szo-ros mennyiségű egyéb lisztjavító anyag mellett benzidin oldattal nem tudjuk felismerni.

A perborát kimutatására az alkaliborátoknak és perborátoknak azt a tulajdonságát használhatjuk, hogy lúgos kémhatásuak. A perborát lúgossági fokát még növeljük azáltal, hogy a kezelt lisztet $100\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékletre melegítjük, mikor is a perborát kristályvizében megolvad és részben a következő egyenlet szerint elbomlik: $NaBO_3 \cdot 4H_2O = NaOH + H_3BO_3 + H_2O_2 + H_2O$. Lesimított lisztfelületre alkalmas indi-kátor oldatot (phenolphthalein, curcuma, thymolkék) öntve, a perborát szemecskék apró színes pontok alakjában jelennek meg. A lúgos reak-ciót csak a felületen vagy a felület közelében lévő nátriumperborát szemecskék adják; míg a lisztréteg belsejébe került lúgos részecskék nem lesznek láthatóvá, mert az indikátor oldat a liszten való áthato-lása közben savanyú kémhatású anyagokat old ki, ami megakadályozza

a lúgos reakció fellépését. A pontok kicsik és állás közben kisebbednek, míg az oxidációs reakcióknál a pontok jóval nagyobbak és állás közben növekednek.

$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Száraz Pekár-próbát készítünk, illetve az anyaggal való takarékoság céljából falapra lisztet hintünk, felületét üveglappal lesímítjuk, azután fél órára $100-110^\circ\text{C}$ -ra hevített szárító szekrénybe helyezzük. Kimutatás céljából 2%-os alkoholos phenolphtalein oldatot vízzel kétszeresére hígítunk, forrásig hevítjük és a forró oldatot a liszt felületére öntjük. Perborát jelenlétében piros pontok jelennek meg, ezek nagyrészt igen aprók és nagyságuk szerint $\frac{1}{2}-2$ perc alatt eltűnnek, mert a liszt savanyú kémhatása eltünteti a lúgos reakciót. A pontok száma csekély, ha 1 g perborátot kevertek egy métermázsa liszthez, a porítás finomsága szerint $3-6\text{ cm}^2$ felületen találunk egy piros pontot.

$\text{NaBO}_3(\text{MgO})$. Perborát kimutatásánál a hígító anyagul használt magnéziumoxid jelenléte okozhat zavart. Magnéziumoxid jelenlétében a piros pontok nagy számban jelennek meg és mivel a magnéziumoxid nem oldódik, a pontok csak hosszabb idő múlva tűnnek el. Kétes esetben meggyőződhetünk arról, hogy a lúgos reakció perboráttól származik-e. Néhány piros pontot lecsöppentünk káliumjodidot, oldható keményítőt és kevés savat tartalmazó oldattal, perborát esetén a piros pont barnás feketévé alakul és nagyságában megnövekszik, magnéziumoxid lúgos reakciója pedig nyom nélkül eltűnik.

KJO_3 . Káliumjodát csak csekély mértékben használatos. Kimutatására a jodátot jodiddá redukáljuk, majd oxidáló anyaggal jódot választunk le. A nedves Pekár-próbára 0.2%-os forró nátriumhidroszulfít oldatot öntünk, utánna 1%-os hidrogénperoxidot csepegtetünk a liszt felületére. Jódvegyületek jelenlétében kékes fekete pontokat kapunk. A jód reakció már egyedül a hidroszulfít hatására is jelentkezhetik.

Káliumbromát leginkább Elco II. néven ismeretes, néhány év óta rendszeren perszulfáttal együtt (Glutin W) használják, ebben az esetben 25–75% puffer anyagot (kalcium, magnéziumkarbonát) is vesznek a porkeverékhez, hogy a perszulfátnak, illetve a belőle képződő kénsavnak a bromátra és a perborátra való bontó hatását kiküszöböljék. A bromát perszulfát után a legelterjedtebb lisztjavító anyag, így lisztvizsgálatoknál gyakori feladat, hogy perszulfát mellett bromáttal kell kimutatnunk.

Bromáttal perszulfát és perborát jelenlétében úgy mutatjuk ki, hogy az utóbbiakat nedves állapotban való melegítéssel elbontjuk és megsavanyított káliumjodid oldattal bromátra kémlelünk. Perszulfát vizes oldatban főzve $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KHSO}_4 + \text{O}_2$ egyenlet szerint bomlik, szerves anyagok jelenlétében a bomlás rövid idő alatt bekövetkezik.

$\text{KBrO}_3(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{NaBO}_3)$. Megnedvesített falapra lisztet hintünk, felületét üveglappal leprésseljük és ferdén tartva vízbe mártjuk. A falapot a lisztréteggel lefelé, főzőpohár fölé helyezzük, melyben vizet erőteljes forrásban tartunk. A gőzfejlődés élénk legyen, hogy ne csapódjék le sok víz a liszt felületére, ami elmosódottá tenné a bromát reakciót. Egy percreig tartó gőzben való főzés után 3%-os

alkoholos benzidin oldattal el nem bomlott perszulfátra kémlelünk, majd megsavanyított 2%-os káliumjodid oldattal bromátra vizsgálunk. Bromát vagy jodát jelenlétében a reakció azonnal jelentkezik. Hosszú idő múlva a kémszer áthatol a tésztahártyán és a lisztréteg belsejében lévő át nem alakult perszulfát halvány pontok alakjában jelenik meg.

Bromát jodát mellett, illetve a többi lisztjavító anyag mellett a következőképen mutatható ki: A lisztet ólomnitrát oldattal itatjuk át, a jodát az ólomnitráttal csapadékot ad, míg a bromát nem változik meg. A káliumbromát a nedves Pekár-próbában oldódik, áterjed a szomszédos lisztszemecskékre, minek következtében megsavanyított káliumjodid oldattal nagyméretű elmosódott szélű foltokat ad. Az oldhatatlanná vált jodát káliumjodiddal apró fekete pontokat szolgáltat. A vizsgálatot a következőképen végezzük:

$\text{KBrO}_3(\text{KJO}_3)$. A megnedvesített falapra felvitt száraz Pekár-próbát forrásig hevített 1%-os ólomnitrát oldatba merítjük, utánna hideg vízzel leöblítjük és 5 percig állni hagyjuk. Ekkor *kénsavval* megsavanyított káliumjodid oldattal (2 rész 2%-os KJ és 1 rész 20%-os H_2SO_4) öntjük le a liszt felületét. Káliumjodát által adott pontok átmérője fél miliméterig terjed, bromát jelenlétében nagy 1—3 mm átmérőjű, köralakú, barnás fekete, elmosódott szélű foltokat is kapunk.

$\text{KBrO}_3(\text{KJO}_3, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{NaBO}_3)$. Perszulfát és borát jelenlétében ugyanúgy járunk el mint előbb, de a Pekár-próbát az öt perces pihentetés után — bromát és perszulfát elválasztásához hasonlóan — fél percig vízgőzben főzzük. A perborát és perszulfát nagyrésze már a forró ólomnitrát oldatba való bemártáskor elbomlik és a fél perces főzés teljessé teszi a reakciót. A főzés után ellenőrzésül benzidin oldattal perszulfátra kémlelünk, majd kénsavval megsavanyított káliumjodid oldattal bromátra vizsgálunk. A bromátra jellemző foltok közepe barnás fekete, a sötét szín a folt kerülete felé fokozatosan elhalványodik.

Ellenőrzésül a vizsgált lisztből gyors vízbemártással nedves Pekár-próbát készítünk és ezt *rögtön* a következő összetételű oldattal öntjük le: 2 rész 2%-os KJ, 1 rész 1%-os keményítő oldat, 1 rész 20%-os kénsav. Bromát és jodát azonnal reagál, perborát és perszulfát csak 2—5 másodperc múlva. Megfigyeljük az első fekete pontok nagyságát megjelenésük pillanatában, ha az ezzel és az előző eljárással kapott pontok átmérője közel egyenlő, csak jodát van jelen; ha az ólomnitrátos eljárással sokszorosán nagyobb területű pontokat is kapunk, bromátot is használtak a liszt kezelésére.

Benzoylperoxid Novadelox néven lisztfehérítésre kerül forgalomba. A benzoylperoxidot rendkívül finoman porított állapotban használják, mert az a cél, hogy már a lisztben fejtsen ki oxidáló hatást; míg a többi szilárd lisztjavítószer a téstakészítéskor oldódva veszíti el aktív oxigénjét. Éppen ezért a perszulfátot és a bromátot gyakran durva kristályok alakjában hozzák forgalomba úgy, hogy a szükséges egyenletes eloszlás a téstában dagasztás révén jön létre. A benzoylperoxid finom porítotttsága rendkívül megnehezíti kimutatását, mert ilyen állapotban száraz Pekár-próbán benzidin oldattal reakciót nem kapunk és Rothenfusser reagenssel is csak egy napig

mutatható ki a benzoylperoxid. Tehát a benzoylperoxid közvetlenül nem mutatható ki, a belőle keletkezett kismennyiségű (2—4 mg 100 g lisztre) benzoesavnak a lisztben való kimutatására pedig még nem dolgoztak ki eljárást. A benzoylperoxiddal való fehérités a carotin, illetve a petroléteres lisztoldat sárga színének halványodásából állapítható meg bizonyos határszámok segítségével.

A dolgozat a Kir. József Műegyetem Élelmiszerkémiái Tanszékén a Széchenyi Tudományos Társaság támogatásával készült. Az intézet vezetőjének *dr. Vuk Mihály* műegy. ny. r. tanár úrnak hálás köszönetemet fejezem ki, hogy útbaigazításaival lehetővé tette munkám elvégzését.

Nachweis der pulverförmigen Backhilfsmittel.

Verfasser hat Verfahren ausgearbeitet, die zum Nachweis von pulverförmigen Backhilfsmitteln, Persulfat, Perborat, Bromat und Jodat nebeneinander geeignet sind. Persulfat ist auf bekannte Weise mit alkoholischer Benzidinlösung nachzuweisen; in Anwesenheit grösserer Mengen Perborates wird dieses durch eine Lösung von Bleinitrat zersetzt und hiernach das Mehl auf Persulfat untersucht. Perborat kann bei Anwesenheit grösserer Mengen Persulfates mittels Phenolphthaleinlösung nachgewiesen werden: Das vorher auf 100 C° erwärmte Mehl wird mit einer Wasser verdünnten alkoholischen Phenolphthaleinlösung übergossen, worauf Perborat in Form roter Punkte sichtbar wird. Diese Farbe wird durch die Einwirkung einer saueren Jodkalilösung in braunschwarz verändert. Kaliumjodat wird auf der Pekárprobe durch heisse Natriumbisulfatlösung zu Jodid reduziert, daraus wird durch Wasserstoffperoxid Jod abgeschieden, welches in Form von blauschwarzen Punkten erscheint.

Persulfat und Perborat zersetzen sich bei der nassen Pekár'schen Probe infolge von Kochen in Dampfstrom ($\frac{1}{2}$ —1 Minute) und Bromat kann auf der Teigoberfläche mittels angesäuerter Jodkalilösung nachgewiesen werden. Zum Nachweis von Bromat neben Jodat wird die Pekár'sche Probe in 1% ige heisse Bleinitratlösung gebracht, $\frac{1}{2}$ Minute lang im Dampfstrom gekocht: dabei werden Perborat und Persulfat zersetzt und Jodat liefert mit Bleilösung einen Niederschlag. Behandelt man danach die Probe mit angesäuerter Jodkalilösung, so entstehen mit Bromat grosse, gelbbraune Flecken, während das Jodat kleine, blauschwarze Punkte liefert.

L. Pap.

Vizsgálatok pálinkáknak katalizátorokkal való mesterséges érleléséről.

Dr. Tóth Gézá-tól.

— Készült a m. kir. József-Műegyetem Élelmiszerkémiái Intézetében. —

I. Bevezetés.

A pálinkák természetes érlelési folyamatánál végbemenő változások már sok kutatásnak voltak tárgyai. Ennek ellenére ezek az elváltozások teljesen egyértelműen még máig sincsenek eldöntve. Ha ennek magyarázatát keressük, akkor elsősorban azokat a nehézségeket kell néznünk, amelyek a pálinkák elemzésénél állanak fenn.

A pálinkák ízét és zamatát az alkoholon kívül főként azok az igen kis mennyiségben jelenlévő anyagok okozzák, amelyeket alkoholos „tisztátlanóságok” név alatt szoktak összefoglalni. Ezek a vegyületek,

melyeknek száma igen nagy, az erjedésnél, a destillációnál és esetleg a hosszas állásnál keletkeznek. Pontos qualitativ és quantitativ elemzésük, nehéz szétválaszthatóságuk folytán, a mai chemiai módszerekkel még csaknem lehetetlen. Ezért általában a pálinkák elemzésénél megelégednek bizonyos vegyület-típusok — savak, aldehidek, esterek, magasabb alkoholok és furfurol — meghatározásával. Minthogy ezen anyagok mennyisége a pálinkák alkohol-tartalmától is függ, azért 100 cm³ abs. alkoholra eső mennyiségüket szokták megadni.

Számos törekvés nyilvánult meg abban az irányban, hogy ki lehessen fejezni az összefüggést a pálinkák minősége és ezen anyagok közt. Sok analízis alapján megállapították ezen tisztatlanságok mennyiségét a különböző pálinkákban, továbbá, hogy ezek a mennyiségek hogyan viszonylanak egymáshoz. Így különböző számokat kaptak, melyek a pálinkák minőségére többé-kevésbbé jellemzőek. Ezek közül a legfontosabb a *Lusson-Girard-féle*¹ szám, mely az összes tisztatlanságok mennyiségét adja meg mg-okban, 100 cm³ abs. alkoholra számítva. Továbbá a *Lusson-féle* oxidációs hányados,² amely kifejezi, hogy az aldehidek és savak összege az összes tisztatlanságoknak hány százalékát teszi ki. Így a *Lusson-Girard-féle* számot, vagy tisztatlansági hányadost, a charante-i cognac-ra nézve 300—340-nek, jó rumoknál 550—900-nak állapították meg. Azonban ezek a számok igen nagy ingadozásokat mutatnak a termőhely és a készítés módja szerint. A *Lusson-féle* oxidációs hányados különösen a pálinkák érettségének meghatározásánál játszik szerepet.

A pálinkák érésénél végbemenő változásokat általában oxidációs jelenségeknek tudják be. *Tolmann* és *Crampton*³ 8 éven keresztül raktározta fahordókban whiskyt és időközben megelemeztek. Azt tapasztalták, hogy a sav, aldehyd és ester mennyisége 3—4 évig növekedett, majd később egyensúly állt be, míg a magasabb alkoholok és furfurol mennyisége csupán a beszáradás folytán nőtt valamit. *Mastbaum*⁴ szerint is idővel szaporodik a savak és aldehidek mennyisége. A többi tisztatlanságokat állandónak találta; a furfurol meghatározását ennek folytán feleslegesnek is tartja. *Girard* és *Chauvin*⁵ a pálinkákat vákuumban, majd levegő jelenlétében destillálták és oxidációs jelenségeket mutattak ki.

*Murdfield*⁶ a borok érlelésénél oxidációt és ester-szaporulatot talált. Eljárást is dolgozott ki ezek alapján a borok érlelésére, melyet a pálinkákra is ajánl. Hasonló eredményre vezettek *Malvezin*⁷ kísérletei is.

A savak növekedésének tényét *Schtscherbakow*⁸ — akinek véleményét *Peano*⁹ osztja — is elismeri, viszont azt állítja, hogy az érle-

¹ *Girard et Cuniassé*: Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux.

² *Annal. Chim. Analyt.* 1897; **2**, 308.

³ *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel* 1909; **16**, 539.

⁴ " " " 1903; **6**, 49.

⁵ " " " 1910; **19**, 409.

⁶ " " " 1914; **27**, 237.

⁷ " " " 1912; **23**, 223.

⁸ " " " 1908; **15**, 51.

⁹ l. a 8. jegyzetet.

lésnél csak az illó esterek mennyisége növekszik, míg az összes ester-tartalomban csökkenés áll be. *Hewitt*¹⁰ szerint az aldehidek a pálinkák érlelését károsan befolyásolják, ezért az aldehideknek kémiai úton való eltávolítását ajánlja. Ezeknek a véleményeknek az alapján mondták ki, hogy a *Lusson*-féle oxidációs hányados az érlelésnél általában növekszik. De nem hiányzanak olyan adatok sem az irodalomból, hogy ez a hányados nem minden esetben nő, sőt néha csökken.¹¹

Azon eljárások száma, amelyek az érlelés folyamatának mesterséges gyorsítását célozzák, igen nagy. Nincs is szándékomban ezeket a (legtöbbször szabadalmazott) módszereket részletezni, csupán néhány elvet akarok felemlíteni, melyen ezek az eljárások alapulnak. Így alkalmazták a magasabb hőfokot, oxydáló anyagokat (levegő, oxigén, ózon, barnakő, hidrogénperoxid), ultraibolya sugarakat, katalizátorokat stb. A legtöbb eljárás azonban, az irodalmi adatok szerint,¹² nem vezetett megfelelő eredményre.

II. Katalitikus érlelés eredményei.

1928—29-ben végzett kísérleteimnél a *pálinkák érlelésének elősegítésére katalizátorok hatását kezdtem vizsgálni*. Fém-katalizátorokra *Pozzi-Escot*¹³ szabadalmaztatott eljárást, amelynél a meleg pálinkákat katalizátorokkal hozza közvetlenül érintkezésbe. Így azonban az a veszély állhat fenn, hogy a katalizátor szennyezi a folyadékot, másrészt pedig gyorsan elveszti hatását. Kiindulva abból a feltevésből, hogy az érésnél főként oxidációs jelenségeknek kell lefolyniuk, a pálinkák *gőzét* vezettem levegővel elkeverve fémoxid-katalizátorokon keresztül. A pálinkákban végbemenő változásokat a fent említett vegyület-típusok elemzésével igyekeztem követni és tényleg gyenge oxidációs folyamatokat mutattam ki, amit a *Lusson*-féle oxidációs hányados emelkedése is jelzett.

Igen fontos volt azonban az *íznek lényeges javulása*, amennyiben a frissen destillált pálinka nyers, karcoló íze eltűnt. Ez annál is inkább fontos, mert a tapasztalt oxidációs folyamat nem oly nagymértűek, hogy azokkal az éresi folyamatot teljesen meg tudnók magyarázni. Hiszen ezek a meghatározások csak néhány vegyület-típusra vonatkoznak, holott igen sok olyan anyag is hozzájárul a zamat kialakulásához, amelyek nem sorozhatók az előbbi vegyület-fajták közé.

Utalok pl. *Micko*¹⁴ vizsgálataira, aki a Jamaika-rum frakcionált destillálásánál több terpenszerű anyagot talált, amelyek egyik fent említett vegyület-típusba sem tartoznak, holott az íz kialakulására igen nagy jelentőséggel bírnak. Másrészt mi csak egyes vegyület-típusok összegét határozzuk meg, pedig az egy csoportba tartozó vegyületek egymás közt távolról sem egyenértékűek. Pl. az ecetsav, vagy az ecetsavas aethylester nagyobb mennyiségben nem hogy hozzá-

¹⁰ Chem. Zentralbl. 1902; 1, 605.

¹¹ *Mastbaum* l. c.

¹² *Ullmann*: Enzyklopedie d. technischen Chemie 1922; XI. 401.

¹³ 354.747—1905 sz. francia szabadalom. Bull. Assoc. Chim. Sucri. et Distill. 1905; 23, 114.

¹⁴ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel 1910; 19, 305.

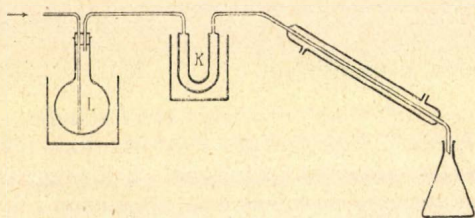
járulna a kellemes zamat kialakulásához, hanem azt egészen el is takarhatja. Ezért az eljárásom szerint érlelt pálinkák minőségének megítélésénél igen fontos az íznek minden esetben beálló javulása.

A 133. oldalon látható II. táblázat szerint az eljárásnál mindenütt megnőtt a sav és aldehid mennyisége; az estereké gyengén csökkent, míg a magasabb alkoholoké kissé növekedett. Tehát *ténylegesen hasonló folyamatok játszódnak le, mint a természetes érlelésnél* és a pálinkák íze minden esetben javult.

Hasonló vizsgálatokat folytatott később Dr. Sándor Zoltán is, aki nemrég megjelent közleményében¹⁵ azonos eredményekre jut.

III. Kísérleti rész.

Vizsgálataimhoz a következő egyszerű készüléket állítottam össze:



Az L vízfürdővel melegített lombikból levegő átbuborékoltatása közben elpárologtattam a pálinkát és a gőzöket a három, olajfürdőben hevített katalizátorral (K) telt U alakú csövön (az ábrán csak egy van feltüntetve) bocsátottam keresztül. A destillálás kb. 200 cm³ pálinkánál egy órát vett igénybe.

Katalizátorul horzsakőre vitt, finom elosztású CuO, NiO és TiO₂-t használtam. Előkísérletképen a katalizátorok hatását vizsgáltam tiszta alkoholra különböző hőfokokon, majd a TiO₂ hatását alkohol-ecetsav elegyekre. (L. az I. táblázatot.)

I. Táblázat.

Katalizátorok hatása alkoholra, illetőleg alkohol-ecetsav elegyre.

Ki-indulási anyag	A e t h y l a l k o h o l						5 cm jégcect + 25 cm aethylalk.	5 cm jégcect + 25 „ aethylalk. + 2 „ amylalk
	CuO		NiO		TiO ₂	TiO ₂		
Katalizátor	aldehid	ecetsav	aldehid	ecetsav	aldehid	aethylacetat	aethylacetat	
150 C°	0,0004 %	0,001 %	nyomok	—	—	—	—	
190 „	0,008 „	0,006 „	0,005 %	—	—	—	—	
250 „	4,200 „	0,120 „	0,335 „	0,006 %	0,044 %	2,4 %	2,9 %	

Látjuk az I. táblázatból, hogy a CuO-nak már 150 C°-nál is észrevehető hatása van. A NiO és TiO₂ oxidáló képessége már gyen-

¹⁵ Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel 1932; **63**, 333.

II. Táblázat.

CuO-katalizátor hatása pálinkákra 150^o-on.

Pálinka	alko- hol tf. %	összessav (ecetsav)	aldehid* (acetaldehid)	ester (ecetester)	** magasabb alkoholok (amylalk.)	fur- furol	SO ₂	Tisztát- lansági hányados	Oxida- tiós hányados	Í z
		100 m ³ abs. alk.-ra eső tisztátlanság mg-ban								
Rozspálinka										
eredeti :	74,3	3,23	7,10	35,53	931,8	nyomok	—	978	1,06	kellemetlen gabonaszagú, csípős ;
érlelt :	75,0	4,80	7,62	32,85	951,6	„	—	997	1,25	harmonikus ízű, kellemes szagú ;
Szilvórium										
eredeti :	77,7	3,09	38,51	31,70	654,3	—	—	728	5,71	csípős ízű ;
érlelt :	78,2	3,83	42,76	31,51	663,7	—	—	742	6,28	lágy, érett ízű ;
Borpárlat										
eredeti :	74,5	24,17	23,09	130,5	175,1	nyomok	8,05	353***	13,38***	csípős, élesztő szagú ;
érlelt :	75,1	24,37 (SO ₂ mentes)	23,73	123,0	166,5	„	2,00	338	14,23	kellemes konyak íz ;
Császárkörte (essentiából)										
eredeti :	96,1	2,49	nyomok	318,8	368,0	nyomok	—	689	0,36	karcoló, érdes ;
érlelt :	96,1	3,12	4,55	315,1	373,1	„	—	696	1,10	kellemes.

* *Rieter* szerint meghatározva. Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharm. 1896 ; **34**, 237.

** *Röse* szerint. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1888 ; **4**, 109.

*** A hányadosoknál az SO₂-mentes savmennyiséggel számoltam.

gébb; ez utóbbi ezenkívül magasabb hőfokon jelentős esterifikáló hatást is fejt ki.¹⁶

A pálinkákkal azonban lehetőleg alacsony hőmérsékleten akartam dolgozni, ezért a rézoxidot részesítettem előnyben. Optimumnak a 150—180 °C közti hőmérséklet adódott. E hőfok alatt a hatás igen gyenge, 200°-nál magasabb hőmérsékleten pedig már kellemetlen ízt kaptak a pálinkák. (Megjegyzendő azonban, hogy a legkedvezőbb hőmérséklet magassága a készüléktől is függ.)

A pálinkák érlelésének tanulmányozására saját készítésű, frissen destillált pálinkákat használtam (rozspálinka, szilvórium, borpárlat). Megvizsgáltam továbbá egy császárkörte essentiából hideg úton készített likőrt is. Ez utóbbi esetben természetesen a cukros víz hozzáadása a destilláció után történt.

A destillálásnál legtöbbször visszamaradt az L lombikban 1—2 cm³ nehezebben illó rész, amelyet az elemzéseknél a pálinkákhoz újra hozzáadtam.

A CuO-katalizátor használat közben idővel redukálódott, ezért izzítással regeneráltam, ami azért is fontos, mert vizsgálataim szerint a horzsakövön finoman elosztott fémes réz, bár gyenge oxidáló hatása ennek is van, a pálinka csípős ízét kevésbé csökkenti.

Untersuchungen über das künstliche Altern von Brantweinen, mit Hilfe von Katalysatoren.

Um künstliches Altern des Spirituosen zu erreichen wurden deren Dämpfe über fein zerteilte Metalloxyde (CuO, NiO, TiO₂) geleitet. Das Temperatur-Optimum ergab sich zu 150—180°. Es spielen sich ganz milde Oxydationsprozesse ab. Der *Lusson*-sche Oxydations-Koeffizient wuchs in allen Fällen. Eine wesentliche Verbesserung des Geschmacks konnte immer wahrgenommen werden. Das Verfahren dürfte sich auch zum Altern von kalt bereiteten Likören eignen.

G. Tóth.

A magyar bauxit járulékos elegyrészeiről.

*Gedeon Tihamér-től.**

Még ma is, 110 évvel a bauxit felfedezése után, nagyon sok ismeretlen kérdés vár tanulmányozásra és megoldásra. A magyarországi bauxitról kevés adat szerepel az irodalomban. Ezúttal kifejezetten a gánti bauxit néhány alkatrészéről óhajtok beszámolni, hol a bányászat folyamán a legkülönbébb anyagok kerülnek felszínre.

A bauxit öt főalkotórészből áll, ú. m.: Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂, H₂O, melyek különböző mennyiségben szabad állapotban, vagy vegyületek alakjában találhatók benne. Az alkotórészek pontos ásványtani meghatározása iparilag nem nagy fontosságú, amit az is bizonyít, hogy tudományos tanulmányozása jóval később kezdődött meg, mint ipari értékesítése. Az alkatrészek közül ipari szempontból az alumíniumoxid tartalom a legfontosabb, de értékelésénél a többi alkotórész mennyisége is fontos szerepet játszik.

¹⁶ *Mailhe*: Über die directe Darstellung von Aethern und Estern durch Katalyse. Chem. Zeit. 1911; 485.

* Előadta a Chemiai Szakosztály 1922 évi május 31-i szakülésén.

Az alumíniumoxid, mint mineralógiai-, röntgenspektroszkópiái-, stb. vizsgálatok igazolják, főleg egy és három hidratvízzel, valamint kisebb mennyiségben egyéb vegyületei alakjában is (pl. kaolin) található a bauxitban.

A vasoxidnak főleg vízmentes, de különféle hidratos vegyületei is szerepelnek. Minden bauxitban megtalálhatók, még a legfehérebb bauxit is 3–4 % Fe_2O_3 -ot tartalmaz. Fontos azonban, hogy a gánti bauxitban mindig a ferrivas vegyületei fordulnak elő. Ferrovasra irányult számos vizsgálat mindig negatív eredménnyel végződött.

A titándioxid minden bauxitnak alkotórésze, mennyisége átlag 3 %, de olykor a 8 %-ot is eléri.

A kavasav egy része, mint régen ismeretes, kvarc alakjában fordul elő a bauxitban. A kvarc, eddigi föltevések szerint, mint járulékos elegyrész, utólag keveredik a bauxithoz. Erre vall igen változó mennyiségű jelenléte is. Meghatározására több kémiai eljárás ismeretes.¹ Sok kísérlet után a savban oldott bauxit nyers kovasavjának szódaoldattal való kezelése bizonyult a legcélszerűbb és leggyorsabb eljárásnak.

A meghatározás menete a következő: a finoman porított bauxitot királyvíz és 75 %-os kénsav elegyével szárazra pároljuk, majd 20 %-os kénsavval melegítve oldjuk, a visszamaradó kovasavat a szokásos módon HF-dal elfüstölve meghatározzuk. Az így kapott érték az összes kovasav mennyiségét adja. Paralell végzett oldásból nyert jól kimosott második kovasavat, szűrőpapírral együtt 150 cm³ 5 %-os szódaoldattal [1 g anyagbemérést véve alapul] 20–25 percig lassan forraljuk, miközben a pohár oldalán megjelölt folyadéknívót deszt. víz hozzáadásával állandó magasságban tartjuk. Főzés után kétszeresére hígítva, szűrve, előbb forróvízzel, majd hideg híg sósavval, végül ismét forróvízzel többször kimossuk. Az így kapott kvarc kovasavat szintén fluorhidrogénes elfüstöléssel határozzuk meg.

A sávval való szárazra párolás — dehidratizálás — a molekuláisan levált kovasavnak szódában való oldhatóságát nem csökkenti. A szóadás kioldás időtartamára vonatkozólag több meghatározást végezve, az alábbi eredmények adódtak:

összes kovasav	16.88 %
visszamaradt kvarc $\frac{1}{4}$ óras főzés után	4.58 "
" " $\frac{1}{2}$ " " "	4.60 "
" " 1 " " "	4.58 "
" " 2 " " "	4.64 "

¹ a) az anyagból a kvarc kioldására nátronlúgot ajánl: *Doelter*, Handb. d. Mineralch. II. 122; *Pennik*, Tonind. Ztg. 1893 év 1228. old.; Párisi bányaakadémia elj. Ch. Ztg. 54. 167. (1910); nátrium metasilikát oldatból a kovasav leválasztására ammoniás cinkkarbonátot ír elő: *Fresenius-Hintz*, Ztsch. f. anal. Ch. 28. 324. (1889); lúgos oldatból kovasav leválasztásra ammoniumhiganykarbonátot javasol: *Seemann*, Ztsch. f. anal. Ch. 44. 343. (1905); nátronlúggal való kvarckioldás hibáira mutat rá: *Lunge-Millberg*, Ztsch. f. angew. Ch. 10. 428. (1897); stb.

b) az anyag savban való oldása után visszamaradt kovasavból szódával főzve az eredetileg kötött állapotban volt kovasav feloldódik, a kvarc változatlanul visszamarad: *Lunge-Berl*, Ch. techn. Untmeth. 7. kiad. II. 838; az agyagelemzésnél használt „racionális elemzés” a bauxit kvarctartalmának meghatározására nem alkalmas, mert a kovasav oldására használt szóda-nátronlúgos oldat sok kvarcot is felold [5 %-os NaOH egy óra alatt 16.20 % kvarcslisztet old föl].

c) a kovasavnak savban való oldhatóságán alapuló eljárások: *Lindt*, Ch. Ztg. 54. 327. (1930) a sósav kovasavoldó hatásáról ír; *Endrédy* 20 %-os krómsavval old szilikátokat, Földtani Közl. 57. 24. (1927); *Pfaff* káliumhidroszulfát és ammoniumsulfát keverékével megolvasztva oldja föl a kaolint, Geognost. Jahresh. 40. 105. (1927); stb.

Tehát már negyedórás főzés után megkapjuk a kvarc értékét. A szódában oldható kavasav főtömegében, mint kötött kavasav — kaolin — és esetleg, mint kavasavhidrát — opál — volt jelen. A kísérleti mintában a kötött kavasav mennyisége 12·28 %-ot tesz ki.

A közölt eljárás csak a gántihoz hasonló lágy, savban oldható bauxitra alkalmazható. Kemény bauxitok, mint a bihari, villányi, görögországi stb. savban rosszul oldódnak, ha pedig szódával tárjuk föl, összes kavasavjuk az 5 %-os szódaoldatban oldhatóvá válik.

Alábbi táblázatból kitűnik, hogy a gánti bauxitban az összes kavasav mennyiségének legföljebb fele a kvarc (1, 2, 16 sz.), de rendszeren jóval kevesebb. Általában minél több az összes kavasav, annál kisebb része annak a kvarc. A bauxit kvarctartalmának ismerete ipari szempontból esetlegesen dúsítási folyamatnál (flotálás) lehet fontos.

A főalkotórészeken kívül más alkatrészek is találhatók a bauxitban, melyek azonban csak nagyon alárendelt mennyiségűek. Összes mennyiségük a 2 %-ot alig haladja meg. Ismeretük nemcsak tudományos, hanem ipari szempontból is fontos.

A gánti bauxitban a következő fémekre történtek vizsgálatok:

Nikkel. Majdnem minden bauxit tartalmaz nikkelt, mely dimethylglyoximmal borkősav jelenlétében leválasztható. Mennyisége minimális: 0·001—0·0001 % NiO között váltakozik. Följegyzésre érdemes, hogy minden bauxitoldat a legkisebb térfogatban is borkősav, dimethylglyoxim és ammonia jelenlétében élénk vörös színeződést ölt. Ugyanis a bauxit ferrivasát a borkősav kis részben ferro vegyületté redukálja és így adja e megtévesztő vörös színeződést csapadék leválás nélkül.² Az eddigi kevés meghatározásból arra lehet következtetni, hogy a bauxit vasoxid tartalmával a nikkeltartalma is növekszik.

Mangán. Minden bauxitban megtalálható. Mennyisége olykor igen tetemes (16. sz.) Már 2—3 % Mn_2O_3 a bauxit vörös színét szürkésre tompítja le. A lilás és barnásvörös mangándúsaknak tartott bauxitok normális 0·1—0·2 % Mn_2O_3 tartalmuak. Meghatározása k. b. 3 % Mn_2O_3 tartalomig koloriméteresen kifogástalan (Marshall elj.). Nagyobb mangántartalmú bauxitban barnakő jelenléte kvalitatív reakcióval kétségtelenül megállapítható volt.

Króm. Szintén minden bauxit elegyrészét képezi. Mennyisége átlagban 0·07 % Cr_2O_3 körül van. Meghatározására a koloriméteres eljárás a legalkalmasabb. A króm iskolapéldája lehet, hogy egyes minimális elegyrész milyen fontossággal bír az ipar szempontjából. A lautawerki aluminiumgyárban az alumínátlúgban fölszaporodott kromátot időnként nátriumsulfiddal krómoxiddá redukálják és zöld festékként értékesítik. (Napi 300 tonna bauxit feldolgozásból k. b. 100 kg Cr_2O_3 -ot nyernek.)

Zirkon. A savban feloldott bauxit maradékában, a kavasavval együtt nyerjük. Fluorhidrogénes kavasav elűzés után a platinátégelyben marad vissza. Kimutatása eddig csak kvalitatív reakcióval és mikroszkóposan történt.

Berillium jelenléte szintén csak kvalitatív reakcióval volt kimutatva.

² *Kraus: Ztschr. f. anal. Ch. 71. 189. (1927).*

Vanádium. A krómmal együtt minden bauxitban megtalálható. Hogy az irodalomban csak oly ritkán találkozunk említésével, annak okát eddigi körülményes meghatározási módjában kell keresni.³ Mennyisége a krómtartalommal k. b. azonos, 0.07 % V_2O_5 . A vanádium is értékes elegyrésze a bauxitnak, mely ipari kinyerésére irányuló eljárás kidolgozását indokoltá tenné. (Lautawerkbe szállított napi 450 tonna bauxittal 315 kg V_2O_5 , mintegy 9000 márka értékben megy ki az országból.)

Kalcium. Minden bauxitban megtalálható. Mennyisége eléggé változó, leginkább 0.5 % CaO körül van. Jelenléte indokolt, hiszen hazai bauxitjaink mind mészkövön és dolomiton fekszenek, valamint fedőrétegekben is rendszerint mészkövet találunk. A gánti telepben helyenként kalcit erek és lencsealakú jólfejtett kristályokkal kitöltött üregek is észlelhetők. Előfordulásuk utólagos betelepülés jellegét mutatja. A bauxittestben található mészfőtőmegeiben szintén utólagos impregnációnak tekinthető.

Magnézium. Kevésszámban végzett vizsgálattal majdnem minden bauxitban megtalálható volt. Mennyisége 0.1—0.2 % MgO. Jelenléte ugyancsak utólagos impregnációra vezethető vissza.

Kálium és nátrium jelenléte a gánti bauxitban alig mutatható ki.

Anionok közül hasonlóképen állunk a kénnel, melyet sem szulfid, sem szulfát alakban a gánti bauxitban megtalálni nem lehet. Ez a tény annál is fontosabb, mert a halimbai bauxit helyenként tetemes mennyiségű szulfátot tartalmaz⁴, sőt egyes helyeken összetétele szerint már nem is bauxitnak, hanem alunitnak minősíthető. Az istriai bauxitok pedig olykor magas szulfid, sőt elemi kén tartalmúak⁵.

Foszfor. Minden bauxitfélésegekben megtalálható. Mennyisége elég tekintélyes, 0.5 % P_2O_5 . Mikroszkópiailag apatit mindig kimutatható a bauxitban. A gánti bauxit e káros elegyrésze a lautawerki alumíniumgyárban az elektrolizáló kádak samottfalának igen rövid idő alatt történt megolvadásában mutatkozott, szemben az előzőleg használt istriai bauxittal, mely jóval kevesebb foszfátot tartalmaz.

Karbonátot nagyobb mennyiségben csak a bauxitlep felsőbb rétegeiből származó minták mutatnak. Kimutatásuk egyszerű kvalitatív reakcióval történt (k. b. 3—4 % $CaCO_3$ tartalom mellett sósav hatására a pezsgés már jól észlelhető).

Még kell még emlékezni a gánti bauxit radioaktivitásáról, mely az eruptív kőzetek aktivitásának alsó értékével mondható egyenlőnek.

A közölt adatokkal nincs kimerítve a bauxitban található járulékos részek sorozata. A halimbai bauxitban pl. arany és ezüst nyomokat is találtak⁶. A járulékos elegyrészek ismerete nemcsak ipari szempontból fontos, hanem közelebb visz a bauxit genezisének problémájához is.

A táblázatba foglalt elemzések tájékoztatásul egyes tipusos mintákból és szelvény részletekből vannak összeállítva. Az összeállításban

³ Gedeon: Magyar Chem. Folyóirat, 37, 89. (1931).

⁴ György A.: Bány. és Koh. Lapok 56., 57. és 73. old. (1923).

⁵ Kormos: Bány. és Koh. Lapok 63. 12. szám (1930).

⁶ György A.: l. a 4. jegyzet, 74. old.

Szám és jel	Mélység m	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Izz. veszt.	Összes SiO ₂	Kvarc SiO ₂
1. M.	—	62·12	16·20	2·70	13·52	4·54	2·46
2. H.	—	57·62	18·60	2·70	17·48	3·—	1·20
3. H.	—	58·15	14·57	7·50	16·38	2·70	1·20
4. M.	—	40·02	37·90	2·43	14·32	4·50	0·96
5. H.	—	68·—	9·50	2·70	14·—	5·50	0·80
6. M.	—	56·11	10·—	2·68	13·60	16·76	1·90
7. H.	8	60·12	16·46	5·80	14·20	1·82	0·72
8. H.	4	41·80	26·76	4·50	17·32	9·12	1·66
9. M.	1	43·08	37·82	1·70	13·78	2·80	0·52
10. M.	—	73·—	4·60	3·70	17·36	1·08	0·34
11. H.	—	61·37	8·80	2·75	14·46	11·52	1·48
12. M.	—	54·64	18·80	2·30	15·78	8·08	2·06
13. H.	—	71·06	4·42	2·70	14·48	7·04	0·76
14. M.	1	55·66	14·90	2·40	15·56	10·54	1·80
	2	48·80	8·10	1·60	13·62	27·58	6·80
	3	39·11	4·55	0·90	14·48	40·36	7·10
15. H.	1	45·68	9·70	1·70	13·64	28·48	0·78
	2	43·16	19·85	1·80	12·80	21·64	2·72
	3	38·80	34·50	1·90	17·32	7·12	0·96
16. H.	9	55·22	21·80	2·30	17·18	1·80	1·24
	10	49·18	20·70	1·80	15·—	5·22	2·82
	11	44·86	25·80	1·70	13·24	12·17	2·08
17.	—	45·44	31·68	2·30	11·26	8·72	0·70
18.	—	53·32	26·10	2·45	12·—	5·73	0·96
19.	—	63·05	12·85	3·80	14·72	5·38	2·62
20.	—	53·25	22·75	3·10	12·60	7·70	2·86
21.	—	66·14	15·—	3·33	12·76	2·20	—
22.	—	36·72	5·40	2·10	13·60	42·18	11·34
23.	—	60·54	2·80	1·80	29·50	4·86	2·36
24.	—	63·28	3·—	2·90	28·30	2·26	2·20

H.: Harasztosi bányából való minta.

M.: Melegesi

" " "

Mn_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_5	CaO	P_2O_5	M e g j e g y z é s
0·32	0·062	0·083	0·40	—	1000 To. átlaga
0·28	0·073	0·077	0·35	—	500 To. átlaga
0·45	0·047	0·087	—	—	Fejtési fal átlaga
0·20	0·106	0·095	—	—	Lila darab
0·02	0·064	0·108	—	—	„ „
0·05	0·047	0·095	0·92	—	Dolomit határáról lila anyag
0·30	0·073	0·086	0·48	0·58	Okker színű darab
0·22	0·070	0·137	—	—	Sárgásbarna darab
0·09	0·075	0·146	0·22	—	Pizolitos bauxit
0—	0·072	0·045	—	—	Fehér darab
0·06	0·073	0·055	0·26	0·52	Vasszegény bauxit
0·34	0·074	0·086	0·40	—	Cement bauxit
0·02	0·055	0·037	0·10	—	Fehér darab
0·26	0·062	0·043	—	—	
0·08	0·040	0·044	—	—	
0·01	0·036	0·045	—	—	
0·04	0·033	0·019	—	—	
0·12	0·066	0·060	—	—	
0·28	0·054	0·138	—	—	
1·50	0·079	0·051	—	—	
8—	0·088	0·046	—	—	
2—	0·067	0·041	—	—	
—	0·082	0·109	—	0·20	Ajka, Ármin-aknából bauxit
0·20	0·064	0·099	—	0·10	„ meddőhányóról „
0·13	0·085	0·070	—	0·16	Istriai bauxit
0·30	0·107	0·074	0·22	—	Hercegovinai bauxit
0·38	0·134	0·086	—	—	Görögországi „
—	0·060	0·020	—	—	Francia tűzálló bauxit
0·20	0·015	0·026	—	0·18	Arkansasi bauxit
0·02	0·043	0·049	—	0·16	Angol-guyanai bauxit

közölt egyéb hazai és külföldi bauxitok adatai is saját elemzéseimből származnak.

Über die akzessorischen Gemengteile des ungarischen Bauxits.

Ausser den fünf Hauptbestandteilen [Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Glühverlust] findet man im Bauxit (ausgesprochen der von Gánt stammende weil hier mit dem Fortschritt des Abbaues solche von verschiedenster Zusammensetzung zutage gefördert wurden) Nebenbestandteile, aber nur in geringer Menge, zusammen ungefähr 2 v. H.

Unter den fünf Hauptbestandteilen ist Eisen stets in dreiwertiger Form vorhanden. Kieselsäure kommt teils in gebundenen (wie z. B. im Kaolin), teils aber in freiem Zustand als Quarz im Bauxit vor. Das Verhältnis der Kieselsäure zu Quarz ist sehr verschieden. Im Allgemeinen findet man einen umso geringeren Quarzgehalt je bedeutender die Menge an Gesamtkieselsäure ist.

Vom chemischen Standpunkt untersucht, lassen sich unter den akzessorischen Gemengteilen folgende Kationen nachweisen: Nickel kommt fast in jedem Bauxit vor in einer Menge, die 0.001—0.0001 % NiO entspricht. Mangan ist in jedem Bauxit enthalten. Seine Menge beträgt im Durchschnitt 0.2 % Mn_2O_3 . Auch Chrom findet sich stets in einer Menge von ungefähr 0.07 % Cr_2O_3 . Qualitativ sind auch Zirkon und Berillium nachzuweisen. Vanadium kommt ebenfalls stets im Erze vor, entsprechend einer durchschnittlichen Menge von 0.07 % V_2O_5 . Die Menge an Kalk beträgt im Durchschnitt 0.5 %, die der Magnesia 0.2 %. Kalium und Natrium sind im Bauxit von Gánt nicht enthalten.

Die Anionen betreffend ist das gänzliche Fehlen von Schwefelverbindungen hervorzuheben. Phosphor tritt hingegen in beträchtlicher Menge auf und zwar beträgt dieselbe im Durchschnitt 0.5 % P_2O_5 . Der Karbonatgehalt des Erzes ist auf seine Lagerung zurückzuführen, die Bauxit lagert auf Dolomit und ist selbst von Kalkstein überschichtet. Die Anwesenheit von Karbonat mag Folge einer nachträglichen Infiltration sein. Bei einem Gehalt von 3—4 % CaCO_3 braust das Erz mit Salzsäure übergossen auf.

Mit den angeführten wenigen Daten, die bloss ein gründlicheres Erkennenlernen des Bauxits bezwecken sollen, ist die Reihe aller darin vorkommenden Gemengteile nicht erschöpft.

Ásványelemzések.

Vavrinecz Gábor-tól.

Alábbiakban közléteszek néhány ásványelemzést, melyeknek nagyrészt eredetileg csupán magánhasználatra végeztem el ásványgyűjteményem darabjainak pontosabb ismerete céljából.

Az elemzéseket a szokásos módszerekkel végeztem. Szilikátokban a ferrovasat Mitscherlich szerint határoztam meg; a kovasavat, illetve aluminium- és vasoxidot kölesönös szennyeződésre HF-val vizsgáltam és az eredményt ennek megfelelően korrigáltam. A legtöbb elemzés két meghatározás középértéke.

Metacinnabarit Felsőbányáról. 1—2 cm-es, piszkos szürkés-sárgás színű, áttetsző, gyengefényű barytkristályok belsejében 1—2 milliméteres, alattuk pedig 4—6 milliméter átmérőjű kristályos szerkezetű göbök találhatók, melyek jó elektromos vezetők, szürkésfekete színűek, gyenge fényfényűek. Mellettük, a baryt belsejében apró, sötét színű, fémfényű tűk észlelhetők (antimonit?). Az utóbbiaktól gondosan megtisztított anyag összetétele (a higany $\text{P}(\text{OH})_3$ -al lett leválasztva):

	%	mol.-arány		
Hg	77,68	0,387	0,483	1,03
Fe	5,36	0,096		
S	14,97	0,467		1
oldhatatlan	1,41			
	99,42			4HgS, FeS

Antimonokker valószínűleg Szomolnokról. Pszeudomorfóza antimonit után, amely elmállása előtt a japáni antimonit-előfordulásokra emlékeztető, 1—2½ cm széles, lapos oszlopokból álló karvastagságú druzát képezett; a kristályok eredeti hosszát már nem lehet megadni, mert az oszlopok végei mind letörtek, azonban a druza így is 22 cm hosszú. A vastagabb oszlopok belsejében épségben maradt, friss fémfénnyel bíró antimonit-szalag húzódik végig, melynek vastagsága néhol 3 mm-t, szélessége pedig 6—7 mm-t is elér. Az oxydációt kovasav és mészsorpciója kísérte vagy követte, mert ezek az anyagok az ásványban egyenlőtlenül eloszolva, jelentékeny mennyiségben vannak jelen. Némely oszlop belsejében antimonit helyett elková sodott ér van.

Az ásvány nagyon kemény (a SiO₂ miatt) és nehezen aprítható. Törése földes, szemcsés. Színe a piszkos szürkétől a rozsdavörösig terjed. Savakkal nem pezseg, de nem is oldódik. Tömény sósavban napokig digerálható anélkül, hogy észrevehetőleg megváltoznék, KJ hozzáadására azonban azonnal oldódni kezd és néhány pernyi melegítéssel símán oldatba vihető. Két különböző helyen levett próba összetétele a következő (az antimont Sb₂O₄ alakjában mértem):

	a	b			
Sb ₂ O ₄	69,56%	76,21% (grav.), 76,1% (jodometr.)			
SiO ₂	5,90	7,62	5,13	mol.-arány	
Fe ₂ O ₃	1,58				
Al ₂ O ₃	0,14				
CaO	10,07	5,46		Sb ₂ O ₄	0,452
MgO	0,53	0,23		H ₂ O	0,673
H ₂ O	12,13 (izz. v.)	12,97 (diff.)			0,720
	99,91	100,00			

A szennyezőanyagok esetleges víztartalmára és az Sb₂O₄ nedvszívó tulajdonságára való tekintettel a reá eső kb. másfél molekula H₂O-t nem tekinthetjük pontosan definiált szerkezeti vagy kristályvíznek.

Limonit Rákosról. Fekete, helyenkint rozsdabarna, cseppköves, vesédet tömeg, sugarasan rostos vagy szivacsos-szemcsés szerkezettel.

H ₂ O	12,67 %
Fe ₂ O ₃	83,59 "
SiO ₂	2,93 "
CaO	0,81 "
	100,00 %

Miemit, Rakovác (Szerém m., Horvátország). Sugaras, durvarostos szerkezetű, 3 mm vastag gömbréteg, alatta nagyobb példányo-

kon még egy hasonló réteg, körülvéve egy keményebb kőmagot. Az egyenetlen, szögletes horpadásokkal bíró szferolitok átmérője 10—35 mm. A kristályos rétegek színe világoszöld, a két réteget okkersárga porszerű hártya választja el egymástól. A rostok kissé áttetszőek, a kéreg maga igen gyenge fényű, az egyes rostok üvegfényűek.

	külső réteg %	belső réteg %	közepes mol.-arány		
FeO	5,86	5,52	0,079	1	13,38
CaO	26,97	26,90	0,080	6,08	
MgO	19,48	20,07	0,498	6,30	
CO ₂	46,39	46,51	1,056		13,37
oldhatatlan	0,46	1,12			
	99,16	100,12			

Forrásvízi mészkő, Tihany, az apátságtól a hajóállomáshoz levezető út környékén, a fenszik pereméhez közel gyűjtöttem. Mészfehér, sárgás és szürkés foltokkal, rétegekkel. Földes, szemcsés, finoman likacsos szerkezetű.

nedvesség	6,1 %	H ₂ O	6,1 %
oldhatatlan	3,0 %	SiO ₂	1,5 "
		Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,9 "
		CaO	0,3 "
		MgO	0,3 "
oldható	90,9 %	SiO ₂	0,2 "
		FeO	0,3 "
		CaO	47,1 "
		MgO	2,9 "
		CO ₂	40,4 "
	100,0 %		100,0 %

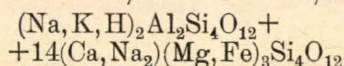
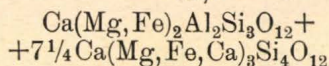
Édesvízi mész, Nauheim (Hessen), a sóforrásokból, a Gradierwerk-en való lehülés és némi bepárolgás után képződött természetes lerakódás. A földes, kérges vagy cseppköves darabokat algák, valamint fémoxydok zöld, szürke és fekete színben vonják be. A kristályos-szemcsés anyag belseje okkersárga-piszkossárga, rétegesen.

	%			
nedvesség	0,57			
kötött víz és szerves anyag	1,19			
NaCl	0,17			
SiO ₂	0,58			
Fe ₂ O ₃	0,20			
MnO	0,02			
CaO	54,45	0,971	0,980	1,01
MgO	0,36	0,009		
CO ₂	42,67	0,970		1
	100,21			

(a Mn valószínűleg mint Mn₃O₄ vagy MnO₂ van jelen).

Aktinolith és **Smaragdít,** Zillertal (Tirol). a = aktinolith, b = smaragdít, c = a smaragdítanak világosszürke (helyenkint sárgás), pikkelyesen szemcsés, selyem- és gyöngyfényű anyagköze.

	a %	b %	c %
SiO ₂	54,3	50,9	59,51
Al ₂ O ₃	2,9	5,10	1,04
FeO	7,3	9,18	5,98
CaO	14,9	12,48	1,64
MgO	19,7	12,4	28,13
K ₂ O	—	3,04	1,19
Na ₂ O	—	2,68	1,71
H ₂ O	0,6	2,28	0,04 (100 ^o -ig)
			0,40 (100 ^o f.)
	99,7	98,06	99,64



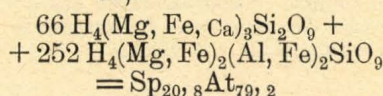
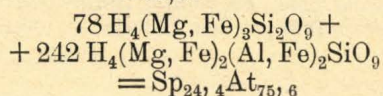
Vastimgránát, Gyömbér (Alacsony-Tátra). Gneiszben hintve 1—2 mm-es, kopott, pirosszínű szemek. Zárványok miatt a megelemezett anyag nem egészen tiszta.

SiO ₂	45,5 ^o / _o	0,750		3,63
Al ₂ O ₃	21,3 „	0,209		1
FeO	26,9 „	0,374 }	0,530	2,54
MgO	6,3 „	0,156 }		
	100,0			

Korundophilit. a) Helminth, Zillertal (Tirol). Egy kézipéldányon sárga *Sphen*, barna *calcit*, fehéres áttetsző *apatit*, apró sötétre futtatott *pyrit* és tejfehér *földpát* mellett 1—3 mm-es, hernyószerű görbült oszlopocskák találhatók, melyek helyenkint pikkelyes-szemcsés tömeggé gyűlnek. Az ásvány sötétzöldszínű, pora is sötétzöld; átlátszatlan, gyengefényű.

b) Böckstein (Gastein mellett, Stájerország) az Ankogel-ről. Apró szemcsék, pikkelyek kérges tömege és hintett csomói *calcit*-on. A *calcit* táblás romboéderei (1011) piszkos sárgásszínűek, helyenként rozsdavörösré futtatva; ezek hézagait és zugait tölti ki és részben felületüket kérgezi be ez az ásvány. A korundophilit szétzúzva, mikroszkóp alatt hatszögű, sötétzöld színben áttetsző pikkelyekből áll. A híg, langyos ecetsavval tisztított ásvány alapos mosás után mikroszkóp alatt minden idegen testtől mentesnek bizonyult. A 100^o-on szárított anyag szolgált az elemzés céljaira.

	a %			b %		
SiO ₂	24,18	0,403		25,3	0,421	
Al ₂ O ₃	21,29	0,209	} 0,242	23,8	0,234	} 0,252
Fe ₂ O ₃	5,26	0,033		2,9	0,018	
FeO	19,66	0,274	} 0,720	17,7	0,246	} 0,702
MgO	18,01	0,446		17,0	0,422	
CaO	—	—		1,9	0,034	
H ₂ O	11,67	0,648		11,1	0,616	
	<u>100,07</u>			<u>99,7</u>		



Gipsz, Baglyasalja (Nógrád m.). Az itteni barnaszén között találtam olyan lemezes elválású, szinte szétlevelesedő, tisztán szénből álló darabokat, amelyeknek hasadékaiban és réseiben apró gipszkristályok fordulnak elő (néha igen nagy számban). A 2—5 mm hosszú kristálykák (010) szerint laposak és e lap szerint irányított csillag- vagy legyezőalakú csoportokat is alkotnak; fecskefarkú ikret is észleltem egy esetben. A gipszet gyakran rozsdaréteg kíséri a hasadéokban s ilyenkor a kristályokat is belepi, jelenlétével bizonyítván a gipsz keletkezésének okát (Pyrit).

	%		
H ₂ O	19,77	1,097	2,01
CaO	30,58	0,545	1
SO ₃	45,06	0,563	1,03
Fe ₂ O ₃	4,57		
	99,98		

Epsomit. Nem a természetben keletkezett, azonban közvetlen emberi beavatkozás nélkül. Főleg azért közlöm, mert *köszénből* való keletkezése miatt említésre érdemesnek vélem. Betontárolóban fekvő *nagymányoki* szénből alácsepegő nedvesség kivirágzása folytán cseppkövek, függönyök képződtek. A cseppkövek rendszerint üregesek, sőt inkább vékonyfalú csőhöz hasonlítanak és apró oszlopos kristályokból állanak. A képződmény fénytelen, egyes kristályai üvegfényűek. Színe piszkosfehér, néhol szürke vagy rozsdabarna; áttetsző. Vízben igen könnyen oldódik, kémhatása savanyú.

	fehér %	piszkos %	közepes mol.-ar.	szennyeződés Fe ₂ (SO ₄) ₃ +18H ₂ O	epsomit MgSO ₄ ·7H ₂ O	
H ₂ O	49,80	49,60	2,759	0,090	2,669	7,02
SO ₃	33,34	33,42	0,416	0,015	0,401	1,06
MgO	15,77	14,91	0,380	—	0,380	1
Fe ₂ O ₃	0,54	1,15	0,005	0,005	—	—
oldhatatlan	0,17	0,21				
	99,62	99,29				

A kivirágzás, mely ferriszulfáttal és kevés szabad kénsavval szennyezett keserűső, a barnaszénben levő nagymennyiségű oxidáló pirit, a meddőközet és jelenlevő (rendszerint 6—18%-nyi) víz együttes hatására keletkezett.

Mineralanalysen.

Verfasser veröffentlicht einige ausgewählte Analysen, die er an den Stücken seiner Mineraliensammlung gemacht hat. Die Mitteilung enthält Analysen folgender ungarischer Mineralien: *Metacinnabarit* von Felsőbánya, *Antimonocker* von Szomolnok, *Limonit* von Rákos, *Miemit* von Rakovác (Slavonien), *Kalktuff* von der Halbinsel Tihany, unreiner *Eisentongranat* von Gyömbér (Tátra-Gebirge), *Gips* aus der Braunkohle von Baglyasalja bei Salgótarján und *Epsomit* aus *Abblühungen* auf der Sieinkohle von Nagymányok. Ferner einige ausländische Vorkommnisse: *Süßwasserkalk* aus der Nauheimer Sole, *Aktinolith*, *Smaragdit* und dessen *Sericitartiges Muttergestein* sowie *Helminth* aus dem Zillertal, schliesslich *Korundophilit* von Bockstein (bei Gastein).

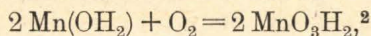
G. Vavrinecz.

Milyen manganvegyületté oxidálódik a manganohidroxid?

*Kőszegi Dénes-től.**

A manganohidroxidnak a levegő oxigénje vagy oxidáló szerek hatására történő oxidációját a különböző szerzők s ennek megfelelően a kézi- és tankönyvek is egymástól eltérően tárgyalják.

A legfeltűnőbb, hogy a végterméket egyes munkák $Mn \cdot MnO_3$ -nak tartják, ami a Mn_2O_3 -dal azonos,¹ mások szerint pedig a levegő hatására $Mn(OH)_3$ keletkezik, de oxidáló szerek, pl. hidrogénperoxid a következőképp oxidálják:



tehát manganomanganit keletkezik, ami a mangandioxidhidráttal azonos.

*Hérics-Tóth*³ közelebbről vizsgálva ezt a reakciót, azt találta, hogy lúgos közegben a levegő oxigénje a $Mn(OH)_2$ -ot MnO , $4 MnO_2$ összetételű vegyületté oxidálja.

*L. Grünhut*⁴ hasonló körülmények között, de igen híg oldatban vizsgálva a keletkezett vegyületet, arra az eredményre jutott, hogy az csaknem tiszta MnO_2 .

*Winkler L.*⁵ a vízben oldott oxigén meghatározásával kapcsolatban felteszi azt a kérdést, hogy milyen vegyületté oxidálódik tulajdonképpen a manganohidroxid (Was für eine Manganverbindung bei der Oxydation des Manganhydroxyds entsteht?), de egyben rámutat arra, hogy Hérics-Tóth és Grünhut vizsgálataikat fölös oxigén jelenlétében végezték, az oxigénmeghatározásnál azonban a manganohidroxid van fölöslegben s ekkor manganomanganit ($Mn \cdot MnO_3$) vagy ennek hidrátja keletkezik, épen úgy, mint a Weldon-eljárásnál, ahol ezzel analóg módon calciummanganit keletkezik.

Minthogy az oxigénmeghatározásnál egyidejűleg van jelen a manganohidroxid és az ebből oxidáció útján keletkezett vegyület, tulajdonképpen nem lehet analitikai úton megállapítani a keletkezett oxidációs terméknek az összetételét, mert az összetétel megállapítása az eredeti feltételek megváltozása nélkül nem hajtható végre. Az oxigénmeghatározásnál azonban ez nem is szükséges, mert az oxidációban résztvevő oxigén teljes mennyisége diszponibilis és jodometrikusan meghatározható.

A kémiai analitika egyéb vonatkozásaiban is szerepel azonban ez a reakció, ahol nem közömbös, hogy a keletkezett terméknek mi

* Dolgozat a szegedi m. kir. Ferenc József Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetéből. Igazgató: *Dr. Széki Tibor* egyetemi nyilv. r. tanár.

¹ *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch d. analit. Chemie I.

² *W. Böttger*, Qualitative Analyse 285 (1925).

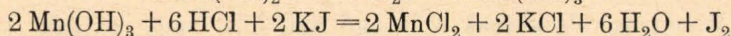
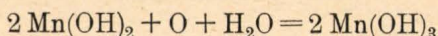
³ Adatok a manganitok konstitúciójához és a magam mérése. Doktori értekezés, Budapest 1896.

⁴ Zeitschr. f. Analyt. Chemie 52, 36 (1913).

⁵ Zeitschr. f. Analyt. Chemie 53, 665 (1914).

az összetétele. Így pl. *P. Baumert* és *G. Holdenfleiss*¹ ivóvízben való manganmeghatározásra használják fel és abból indulnak ki, hogy $\text{Mn}(\text{OH})_3$ keletkezik, amelyet jodometrikusan titrálunk.

Föltéve, hogy az itt szereplő folyamatok kvantitatíve zajlanak le, a



reakciósegyenletek alapján a n/1000 tioszulfátnak 1 cm^3 -e $0,055 \text{ mg}$ Mn-nak felel meg.

Úgy látszik azonban, hogy Baumert és Holdenfleiss valamilyen eltérésre jöttek rá,* mert nem az elméletileg számított fönti faktorról számítanak, hanem a Mn-nak n/1000 tioszulfátoldatra vonatkoztatott faktorát ismert mennyiségű Mn-t tartalmazó oldattal állapítják meg, ami tehát annyit jelent, hogy empirikus módon határozzák meg a Mn mennyiségét.

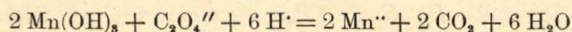
L. Grünhut főntebb idézett közleményében azzal kapcsolatban tanulmányozta ezt a kérdést, hogy mangantartalom ivóvizekben a permanganátfogyasztásnak Schultze szerint való meghatározásánál a mangan — lévén a közeg lúgos — kicsapódik, oxidálódik, majd pedig a permanganáttal való főzésre következő savanyítás és oxálsavval történő visszatitrálás alkalmával oxálsavat fogyaszt s így hibaforrásként jelentkezik, nevezetesen a víz permanganátfogyasztását a ténylegesnél kisebbnek találjuk.

Grünhut azt vizsgálta, hogy a vízben jelenlevő Mn mennyi n/100 oxálsavat fogyaszt s evégből oly hig manganoszulfátoldatokat készített, amelyek 100 cm^3 -ben $0,0512$ — $0,0051$ millimol ($2,82$ — $0,28 \text{ mg}$) manganoiont tartalmaztak. Kísérleteiben a Schultze-eljáráshoz hasonlóan járt el: 100 cm^3 oldathoz $0,5 \text{ cm}^3$ 33% -os nátronlúgot adott és 10 percig forrásban tartotta, majd 60° -ra lehűtve és 5 cm^3 $1,27$ fajsúlyú kénsavval megsavanyítva 25 cm^3 n/100 oxálsavat adott hozzá. Miután az összes csapadék feloldódott, az oxálsav fölöslegét n/100 káliumpermanganáttal visszatitralta.

Összesen három kísérletet végzett s ezek eredményeiként 1 mol manganoion $9,93$, $1,01$, $0,96 \text{ mol}$ oxálsavat használ fel.

Ezekből az adatokból Grünhut megállapítja, hogy ilyen viszonyok mellett 1 mol manganoion kereken 1 mol oxálsavat használ fel. Megjegyzi azonban, hogy nagyobb koncentráció esetén a reakció nem halad annyira előre.

„Dieses Ergebnis lehrt zunächst — folytatja Grünhut — dass die Oxydation des anfänglich ausgefällten Manganhydroxydes durch Luftsauerstoff weiter geht, als man nach den in der Literatur meist sich findenden Angaben erwarten sollte, nämlich weiter als bis zum Manganomanganhydroxyd ja noch weiter als bis zum Manganihydroxyd. Denn läge zum Beispiel das letztere vor, so müsste sich die Reaktion zwischen ihm, Oxalation und Wasserstoffion nach folgender Gleichung abspielen:



¹ *Baumert u. Holdenfleiss*, Methode zur Manganbestimmung im Trinkwasser. Zeitschr. für die Untersuchung der Nahrungs u. Genussmittel **8**, 177 (1904); vergl. Zeitschr. f. Analyt. Chemie **46**, (1907) 69.

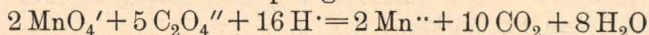
* Az eredeti közlemény — sajnos — nem állott rendelkezésemre.

es käme also auf zwei Mol Mangan ein Mol Oxalation. Da meine Versuche einen doppelt so hohen Verbrauch an letzteren ergaben, so muss es schon eine noch höhere Oxydationsstufe des Mangans, nämlich Manganperhydroxyd vielleicht $\text{MnO}(\text{OH})_2$ sein die in die Schlussreaktion eintritt.

Diese vorläuft dann nach der Gleichung:

$\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{O}_4'' + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{++} + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,
und damit decken sich meine experimentellen Befunde."

Ezen az alapon megállapítja Grünhut, hogy mivel 1 mol manganoion 1 mol oxalátiont igényel a káliumpermanganátnak oxálsavval való visszamérése alkalmával pedig a



egyenlet alapján 1 mol oxálsavnak $\frac{2}{5}$ mol káliumpermanganát felel meg, minden mol manganoion azt a látszatot kelti, mintha $\frac{2}{5}$ mol káliumpermanganát maradt volna elhasználatlanul, ennek megfelelően pedig ugyanennyivel kisebb érték mutatkozik a víz által fogyasztott permanganát mennyiségében. Ez más módon kifejezve azt jelenti, hogy minden 1 mg manganoion 1 l vízben, a Schultze-féle eljárással literenkint 1.15 mg-mal csökkenti a számított eredményben a káliumpermanganat mennyiségét.

Magam egészen más szempontokból foglalkozva a mangano-hidroxidnak a levegő oxigénje és hidrogénperoxid hatására lúgos közegben való oxidációjával, arra az eredményre jutottam, hogy a keletkezett oxidációs termék sem $\text{Mn}(\text{OH})_3$, sem pedig H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), valamint $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2$ -nak sem tekinthető, hanem a koncentrációtól és egyéb még tisztázásra váró körülményektől függően egyrészt olyan oxid vagy hidroxid keletkezik, melynek összetétele a Mn_2O_3 , illetve $\text{Mn}(\text{OH})_3$ -hoz áll közel, de annál valamivel magasabb fokú oxidációs termék, másrészt — nagyobb hígításban — a $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetételéhez közelálló termék keletkezik, amely azonban a Grünhut-féle kísérletek megismétlésének eredményei szerint, távolabb áll attól, mint ahogy Grünhut találta, sőt hosszú ideig tartó állás és hidrogénperoxid hatására sem oxidálódik tovább $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -tá.

Mindenekelőtt a Grünhut-féle kísérletek megismétléséről számolok be. A fentebb közölt módon, teljesen hasonlóan jártam el, mint Grünhut idézett dolgozatában leírja: olyan oldatokkal dolgoztam, amelyek 100 cm³-ben 2.415 mg, illetve 1.207 mg Mn^{++} iont tartalmaztak. Az oldatok készítéséhez gondosan átkristályosított Kahlbaum-féle pro analysi manganoszulfátot használtam s a Mn mennyiségét párhuzamos gravimetrikus meghatározásokkal ellenőriztem.

Eredményeim a Grünhutétól jelentékenyen eltérnek, amennyiben azt találtam, hogy 2.415 mg Mn 7.15 cm³, illetve 1.207 mg Mn 3.6 cm³ n/100 oxálsavat fogyaszt, ami azt jelenti, hogy 1 mol Mn^{++} ion csak 0.81 mol oxalátiont használ fel.

Megismételtem ezeket a meghatározásokat olyan módon, hogy az oxidációs terméket jodometrikus úton titráltam, tehát a Winkler-féle oxigénmeghatározás elvét használtam fel s az eredmények, jelentéktelen eltéréstől eltekintve, ugyanazok voltak (7.25 cm³, illetve 3.65 cm³ n/100 tioszulfát fogyott el a felszabadult J titrálására).*

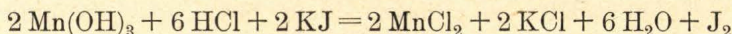
* Ezeket a vizsgálatokat, valamint az oldat Mn tartalmának gravimetrikus ellenőrzését Dr. Holzer István is volt szíves megismételni és teljesen egyező eredményeket kapott.

El akartam dönteni azt is, hogy több napi állás után nem keletkezik-e magasabb oxidációs termék a lúgos oldatban. Evégből az előbbi kísérleteket úgy ismételtam meg, hogy a lúg hozzáadása után az oldatot 5, 10, 20, 30 napig állani hagytam s naponként felráztam. Eredményül egészen jelentéktelenül magasabb értékeket kaptam: 7·45—7·50 cm³ között s ez akkor sem változott, midőn az oldathoz 3—4 csepp 30%-os hidrogénperoxidot adtam. Kimondható tehát, hogy kb. 0·001—0·0005 n töménységű manganoionos oldás esetén 1 mol Mn⁺⁺-ion legfeljebb 0·85 mol oxálsavat fogyaszt, következésképp Grünhut megállapításai nem helytállóak.

Megkísérletem most már megállapítani, hogy milyen mangánvegyületről van itt tulajdonképen szó. Feltéve, hogy oxiddal, illetve hidroxiddal van dolgunk, amelynek Mn tartalmát már pontosan ismerjük, elegendőnek látszott a csapadékot tisztán előállítani, kiszáritani és mérni.

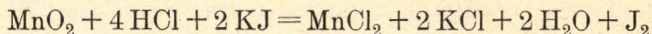
A 2·415 mg Mn-t tartalmazó oldatban a fent leírt módon előállított és hidrogénperoxiddal teljesen oxidált csapadék szűrés és forró vízzel, majd alkohollal való mosás és 120°-on állandó súlyig való szárítás után 4·713 mg volt.* Tartalmaz eszerint 51·24% Mn-t és 48·76% O-t. Az oxidációs terméknek ez adatok alapján számított legegyszerűbb képlete: Mn₄O₁₃.

Mint fentebb már említettem, nagyobb töménységű Mn⁺⁺-ionos oldatban az oxidáció nem halad ennyire előre. Az előbbi kísérletekben alkalmazott oldatnál kb. 25-ször töményebb oldat alkalmazása mellett azt találtam, hogy 60·375 mg manganoionból keletkezett csapadék jodometrikusan titrálva 13·0 cm³ tioszulfátot igényel.** Ez amellelt bizonyít, hogy összetétele közel áll a Mn(OH)₃-hoz, bár annál valamivel magasabb fokú oxidációs termék. Ha ugyanis tiszta Mn(OH)₃ lenne, akkor a



egyenlet értelmében 11·4 cm³ 0·1 n tioszulfátnak kellett volna elhasználnódnia.

A mangándioxidhidráttól természetesen jóval távolabb áll az összetétele; erre ugyanis a



egyenlet szerint éppen kétszerannyi 0·1 n tioszulfátnak kellene elhasználnódnia, mint a Mn(OH)₃-ra: 22·8 cm³-nek.

A gravimetrikus eredmények egybehangzanak a térfogatosságokkal: a 60·375 mg manganoionból száraz állapotban mérve 90·2 mg csapadék keletkezett (I. 90·4, II. 90·0 mg). Ez megfelel egy 66·74% Mn-t és 33·26% oxigént tartalmazó oxidnak, melynek legegyszerűbb képlete Mn₃O₅.

* Az ellenőrző mikromeghatározásokat Dr. Bruckner Győző végezte, akinek ezért e helyen is köszönetet mondok.

** Meg kell jegyezmem, hogy itt a titrálási eredmények meglehetősen eltérnek egymástól: ±0·6 cm³ a maximális ingadozás. Ez arra mutat, hogy oxidációs termék, a híg oldatban keletkezett vegyülettől eltérően, törekszik tovább oxidálódni. A fenti adat 20 titrálás középértéke.

Ennek az oxidnak %-os összetétele elég közel áll Hérics-Tóth MnO , 4MnO_2 -nek minősített vegyületéhez, mert ez 65.5% Mn-t és 34.5% oxigént tartalmaz. Tekintve azonban, hogy én jénai szűrőtegelékkel dolgoztam, amelyek 1896-ban — amely időben Hérics-Tóth dolgozata készült — még nem voltak ismereteseek s amely tégelyek a régi eljárásokkal szemben a metodikai hibát a minimumra csökkentik, azt hiszem, hogy inkább az általam talált adatok felelnek meg a valóságnak.*

Analitikai szempontból nézve ezeket az eredményeket, annyiban méltók figyelemre, amennyiben kitűnik, hogy igen híg (0.001—0.0005 n) oldatban a mangánt térfogatosan meg lehet határozni, mert a Mn tovább nem oxidálódik s a titrálási eredmények igen jól egyeznek egymás között. Töményebb oldatok nem alkalmasak az ilyen módon végrehajtott térfogatos meghatározásra, mert a titrálási eredményekben számottevő ingadozás mutatkozik.

Was für eine Manganverbindung entsteht bei der Oxidation des Mangano-hydroxyds?

(Zusammenfassung.)

Die auf Einwirkung des Luftsauerstoffes, oder einiger Oxydationsmittel erfolgende Oxydation des Mangano-hydroxyds wird von verschiedenen Forschern verschieden gedeutet. Während einige Forscher das Endprodukt der Oxydation für Mn_2O_3 halten, sind wiederum andere der Ansicht, dass sich auf Einwirkung des Luftsauerstoffes $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bildet, Oxydationsmittel aber die Bildung von Mangano-manganit (Manganperoxyhydrat) hervorrufen.

Hérics-Tóth haltet das Oxydationsprodukt für $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2$. Grünhut fand, dass in sehr verdünnten Lösungen (0.001—0.0005 n) das Oxydationsprodukt des Mangano-hydroxyds soviel Oxalsäure verbraucht, dass auf 1 Mol Manganoionen 1 Mol Oxalationen kommen: das Oxydationsprodukt wäre also; MnO_2 , bzw. H_2MnO_3 .

Verfasser wiederholte zumal die Grünhutschen Versuche und fand, dass 1 Mol Manganoionen — sogar auch nach erfolgter Oxydation durch Wasserstoffperoxyd — höchstens nur 0.81 Mol Oxalationen verbrauchen. Die Zusammensetzung des Oxydationsproduktes wurde auf gravimetrischem Wege (Niederschlag bei 120° C getrocknet und gewogen) ermittelt und für Mn_4O_{13} gefunden.

Bei grösseren Konzentrationen erreicht die Oxydation nur eine niedrigere Stufe; die entstandene Verbindung steht zwar nahe zum $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ist aber ein etwas höheres Oxydationsprodukt. Die gravimetrische Bestimmung (wie oben) ergab die Formel: Mn_2O_3 .

* Hérics-Tóth a $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2$ -nek minősített vegyülethez úgy jutott, hogy 0.3 g Mn-t tartalmazó 50 cm³ MnSO_4 oldathoz 20—30 cm³ kb. 30%-os NaOH-t adott s az oldatba 1 óráig levegőt vezetett. A képződött vegyületet szűrés és mosás után — anélkül, hogy annak súlyát megállapította volna — híg kénsavval 80 C°-on melegítette és egyrészt a kénsavas oldatban határozta meg a Mn-t (J-ot nem választ ki, tehát mint mangano-só oldódik), másrészt a kénsavban oldhatatlan maradékot kiizzítás után lemérte és a kapott Mn_2O_3 -ból számította a Mn mennyiségét. Megállapítva, hogy a leért 0.30045 g Mn-ből keletkezett csapadék kénsavval kioldható részében 0.0585 g Mn volt, a visszamaradt és kiizzított részben a Mn mennyisége Mn_2O_3 -ból számítva 0.2329 g, kiszámítja a kivont és visszamaradt Mn viszonyát (1:4), továbbá a kivont és összes Mn viszonyát (1:5). Ebből az arányból hozza ki azután a $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2$ összetételt. Minthogy azonban a képződött oxidációs termék mennyiségét nem mérte le, nem állítható jogosan, hogy a képződött vegyületnek ez az összetétele. Meg kellett volna állapítania, hogy a 0.30045 g Mn-nak megfelelő MnSO_4 -ból képződött oxidációs terméknek száraz állapotban mekkora a súlya; ennek hiányában nem lehet százalékos összetételt számítani és a molekulaképletet nem lehet kétségtelenül megállapítani. Ilyenformán az oxigénatomok csak hozzá vannak kombinálva a Mn-atomokhoz.

Wenn wir diese Resultate vom analytischen Standpunkte betrachten, könne wir folgenden Schluss ziehen: *Die oxydimetrische Bestimmung des Mangans kann in sehr verdünnten Lösungen (0.001–0.0005 n) mit Erfolg durchgeführt werden*, da das momentan entstandene Oxydationsprodukt keiner weiteren Oxydation unterliegt. In konzentrierteren Lösungen aber kann eine oxydimetrische Manganbestimmung nichtmehr anstandslos vorgenommen werden, da die gefundenen Werte von einander starke Abweichungen zeigen.

(Siehe: Zeitschr. für analyt. Chemie Bd. 86, 346.)

D. Kőszegi.

Adatok a platina katalizátor ismeretéhez.

Tauber Mártától.¹

Bevezetés.

A heterogén katalízisben a katalizátor felületének elektromos szerkezete kétségkívül fontos szerepet játszik, amint arra az irodalomban már többször történt hivatkozás.² Jelen munkában *Andauer M.* ösztönzésére azt a kérdést tárgyalom, hogy a kontakt anyag katalitikus aktivitása és voltapotenciálja (ψ) között van-e összefüggés. *Andauer* azt találta, hogy valamely fémfelület voltapotenciálja a felület egy pontján történő elektrolitikus polarizáció segítségével megváltoztatható. A voltapotenciál megváltozása a felületi kettősréteg (χ) potenciáljának megváltozására vezethető vissza, aminek megfelelően azt kellene várnunk, hogy ez a változás a katalitikus aktivitást szintén befolyásolja.

A felvetett kérdést a platina katalizátoron lejátszódó aethylén hidrogénezési reakció példáján vizsgáltam meg. A kísérletek közben azonban olyan jelenségek merültek fel, amelyek érdemessé tették, hogy magának a katalitikus reakciónak érdekes és már több ízben vizsgált³ mechanizmusával is foglalkozzam és a kísérleteket ebbe az irányba is kiterjesszem.

Kísérletek és eredmények.

A reakció lefolyását a gázelegy nyomásváltozásának a megfigyelésével követtem. A drótalakú kontaktanyagot az 1. ábrán látható *S* közsűrület *C* kapillárisán keresztül vezettem a reakcióedénybe. A kapillárist viasszal légmentesen elzártam; egyes esetekben a drót a kapillárisba be volt forrasztva. A nyomásváltozást *M* kapilláris manométeren olvastam le. Az edény evakuálása a H_1 és H_2 csapokon

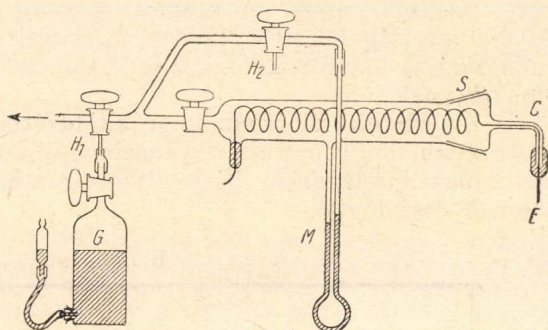
¹ Dolgozat a kir. magy. Pázmány Péter Tudományegyetem III. sz. Kémiai Intézetéből. Igazgató: Dr. *Buchböck Gusztáv* egyetemi ny. r. tanár.

² *R. Suhrmann*, Z. Elektrochem. 35, 681, 1929; *A. Coehn*, Z. Elektrochem. 35, 676, 1929.

³ *E. K. Ridael*, Journ. Chem. Soc. London 121, 309, 1922; *R. Willstätter* und *E. Waldschmid-Leitz*, Ber. 54, 113, 1921; *R. M. Pease*, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1196, 2235, 2297, 1923; 52, 1158, 1930; *G. B. Taylor*, *G. B. Kistiakovsky*, *J. H. Perry*, Journ. Phys. Chem. 34, 748, 799, 1930; *H. Constable*, Z. Elektrochem. 35, 105, 1929; *H. S. Taylor*, Z. Elektrochem. 35, 542, 1929; *C. J. Schuster*, Z. phys. Chem. (B) 14, 249, 1931; *K. Bennevit*, *W. Neumann*, Z. phys. Chem. (B) 7, 247, 1930.

keresztül történt. A gáz-elegyet az előbbi csapok megfelelő állítása után a *G* gazométerből vezettem be.

Az aethylengázt *Merck*-féle aethylenbromidból és arzénmentes zinkből állítottam elő és szénsavhó-alkohol eleggyel hűtött kígyócsövön átvezetve, higany fölött fogtam fel. A hidrogén-



1. ábra.

gázt arzénmentes zinkkel híg kénsavból fejlesztettem és $HgCl_2$, $KMnO_4$, valamint $NaOH$ oldatokon vezettem át. Néhány kísérletnél a gázt P_2O_5 -el szárítottam és ugyancsak Hg fölött fogtam fel. A gázelegy egyenlő térfogat aethylenből és hidrogénből állott. A nyomás első észlelése a bevezetés után 10—20 másodpercre történt. Tekintettel a reakció lassú lefolyására (a reakció háromnegyed része kb. 6 óra alatt játszódott le), ezt a nyomást a kezdeti nyomással egyezőnek vettem. A kontaktanyag platinakoromból állt, amelyet *Lummer*-féle platinázó oldattal nikkelvagy platinadrótokra csaptam le. A nikkeldrótokat platinázás végett egyszerűen bemártottam a platinázó oldatba, a platinadrótokat katódnak kapcsolva gyenge árammal elektrolizáltam. Az aktivált drótokat végül alapos kimosás után KOH -val töltött ekszikátorban szárítottam meg. Ugyanaz a drót több kísérlethez nem volt használható, mert aktivitása ismételt használatkor észrevehetően csökkent. Hogy összehasonlítható eredményekhez jussak, kénytelen voltam több drótot egymással összekötve egyidejűleg platinázni. Az ily módon előállított drótsorozatok egyes tagjai megegyező viselkedést mutattak, míg különböző, de azonos körülmények között aktivált csoportok dróttjai gyakran különböző aktivitásúaknak bizonyultak. E viselkedés okát nem sikerült kiderítenem.

A reakciósebességi állandót a bimolekulás reakciótípus szerint a következő egyenlet segítségével számítottam:

$$K = \frac{4RT}{p_0 t} \frac{1 - \frac{p_x}{p_0}}{\frac{2p_x}{p_0} - 1}$$

ahol t a percekben kifejezett idő, p_0 az atmoszférákban kifejezett kezdeti nyomást, p_x a t -időhöz tartozó nyomást, R a gázállandót (lit. atm./fok) jelenti.¹ Az ily módon számított sebességi állandók kielégítő állandóságot mutattak. Egyes mérési sorozatoknál az állandó számértéke ugyan csökkenő tendenciával bírt, ez azonban talán a kezdeti feltételek bizonytalanságára vagy a kontaktanyag kimerülésé-

¹ Tekintettel az elkerülhetetlen kísérleti hibák nagyságára, az állandó számításakor a reakcióterben levő vízgőz nyomását nem vettem figyelembe.

sére vezethető vissza. A kezdeti nyomás az összes kísérleteknél 850 és 900 mm Hg között változott. A drótok voltapotenciálját *Andauer*¹ módszerével határoztam meg; a közölt értékek minden esetben *Ag*-re vonatkoznak.

Kísérletek platinázott nikkeldrótokkal. Mindenekelőtt megvizsgáltam, hogy egy és ugyanazon csoport dróttjai mennyire reprodukálhatóan viselkednek. Egy ilyen sorozat adatai az 1. táblázatban vannak összefoglalva.

1. táblázat.

I.		II.		III.		IV.	
t	K. 10 ³	t	K. 10 ³	t	K. 10 ³	t	K. 10 ³
8	222	8	268	10	218	10	300
57	257	31	304	26	240	36	355
117	282	59	329	87	291	77	350
339	261	124	325	109	291	132	355
430	248	229	300	295	270	314	308
Középérték 251		Középérték 308		Középérték 262		Középérték 333	
ψ	— 0·28	— 0·30		— 0·32		— 0·36	
ψ'	—	+ 0·28		+ 0·30		+ 0·30	
				t nap	ψ'		
				0·014	+ 0·30		
				0·028	0·17		
				0·14	0·04		
				5·0	— 0·22		

E táblázat szerint négy, különböző napokon mért drót állandói jól megegyeznek. A voltapotenciálokat mind a reakció előtt (ψ), mind a reakció lefolyása után (ψ') meghatároztam. Mint látszik, a voltapotenciál a reakció folyamán pozitívabbá válik. Ez a változás a drótnak levegőn való állása közben lassan ismét visszaalakul, amint azt a táblázat III. oszlopa mutatja, amikor is a drót voltapotenciálját hosszabb ideig megfigyeltem. A polarizáció befolyásának megvizsgálása céljából úgy jártam el, hogy a kapillárisból kinyúló drótvéget 0·1 *n.* *NaOH* oldatba mártva a reakció lefolyása közben fölváltva katódosan, illetve anódosan polároztam. A reakciósebesség nem változott. Párhuzamos kísérletben egy másik dróton mértem a voltapotenciált, azonban szintén nem tapasztaltam változást. Ezzel szemben lényegesen változott a reakciósebesség, ha a drót nemcsak a reakció alatt, hanem már az előtt hosszabb ideig (12—14 óráig) polározódott. Előzetes polarizálás esetén a voltapotenciál szintén változott. A viszonyokat a 2. táblázat adatai szemléltetik.

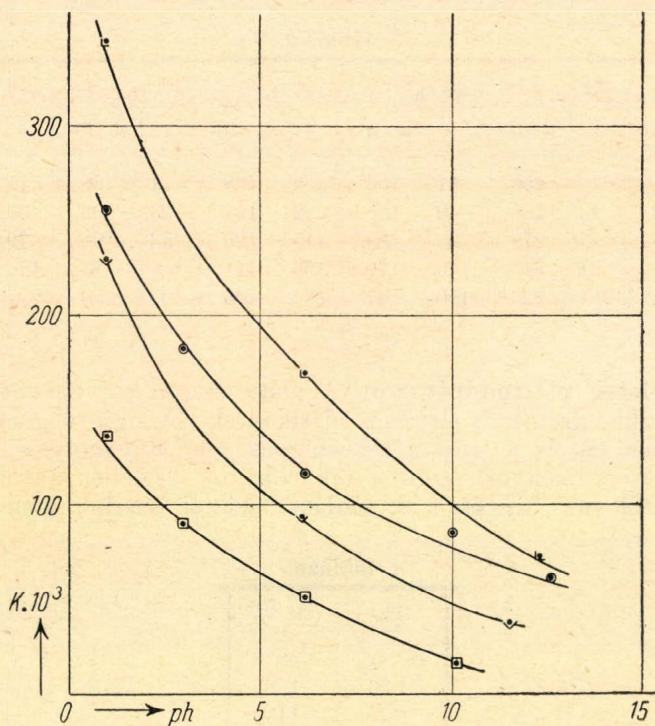
A táblázatból látható, hogy az adott körülmények között a polározás az előjeltől függetlenül csökkenti a reakciósebességet.

¹ *M. Andauer*, Z. physikal Chem. 125, 135, 1927.

2. táblázat.

Polározás nélkül		Katódos polározás		Anódos polározás	
t	K. 10^3	t	K. 10^3	t	K. 10^3
9	325	7	107	15	103
38	308	35	132	70	107
146	286	143	107	159	90
282	248	265	94	254	85
365	233	380	85	383	77
Középérték 263		105		92	
ψ	-0.48	-0.38		-0.38	
ψ'	+0.28	+0.10		+0.14	

A voltpotenciál párhuzamosan változik ugyancsak az előjeltől függetlenül és mindig pozitívabbá válik.¹ Ez az eredmény némi ellentmondásban van *Andauer* adataival (loc. cit.), aki azt találta, hogy a



2. ábra.

¹ Talán érdekes megjegyezni, hogy a H_2O_2 platinán történő elbomlásánál minden a katalitikus hatást csökkentő befolyás a katalizátor potenciáljának nemezebbé válását eredményezi. V. ö. *A. Riis*, Z. Elektrochem. 36, 149, 1930.

polározási effektus azonnal jelentkezik és a változás iránya függ a polározás előjelétől. *Andauer* azonban síma, egységes felületeket vizsgált és így megállapításai az enyémeikkel nem hasonlíthatók közvetlenül össze.

Az effektusnak az áram irányától való függetlensége arra engedett következtetni, hogy az észlelt jelenség a polározásra csak másodszorban vezethető vissza és hogy főleg a felületen kialakuló nedvességrétegnek jut szerep. E mellett szólt az is, hogy az effektus csak hosszú előzetes kezelés után jelentkezett.

Közben azt az érdekes megfigyelést tettem, hogy a reakciósebesség csökkenése akkor is bekövetkezik, ha a készülékből kinyúló drótvégét egyszerűen valamely oldatba mártom (12—13 óra hosszat a reakció előtt). Ez a jelenség alátámasztotta az előbbi feltevést és ezért a drótok katalitikus aktivitásának a külső oldat p_h -jától való függését is megvizsgáltam. Különböző p_h -jú oldatokat (HCl , H_2O , $NaOH$) használtam. Mint a 3. táblázatból kitűnik, a sebességi állandó értéke határozottan függ az oldat p_h -jától. A görbék lefolyását további sorozatok adataival együtt a 2. ábrában tüntettem fel. Megjegyzendő, hogy azok a drótok, amelyeknek végét nem mártottam oldatba, mindig a legnagyobb aktivitást mutatták. (V. ö. 3. táblázat, 1. oszlop.)

3. táblázat.

Levegő		HCl , $p_h = 1.05$		HCl , $p_h = 3.0$		H_2O , $p_h = 6.2$		$NaOH$, $p_h = 10.05$		$NaOH$, $p_h = 12.6$	
t	K. 10^3	t	K. 10^3	t	K. 10^3	t	K. 10^3	t	K. 10^3	t	K. 10^3
12	359	10	256	11	196	9	128	11	89	11	68
48	342	43	280	40	188	32	124	23	98	30	64
55	338	77	278	85	188	115	120	53	90	79	60
81	329	121	240	110	175	199	111	115	85	174	55
103	321	181	226	180	167	265	103	197	73	237	59
Középérték 338		256		183		117		87		60	

Kísérletek platinadrótokon. A platinakorommal bevont platina-drótok a nikkeldrótoktól eltérően viselkedtek. A drót végének vízbe való mártása itt is a reakciósebességnek kb. ugyanolyan mértékű csökkenését eredményezi, mint a nikkeldrótok esetében, azonban az oldat p_h -jától való függés a 4. táblázat adatai szerint nem állapítható meg.

4. táblázat.

p_h	K. 10^3
Levegő	325
1.06	128
6.3	145
11.5	98

A platinadrótoknál is megvizsgáltam a polározás befolyását és azt találtam, hogy az áram irányától függetlenül csökkent az aktivitás, ami azonban a folyadékba való bemártásnak tulajdonítható. A felté-

telezett felületi nedvességréteg kiküszöbölése céljából olyan kísérleteket is végeztem, melyekben a drótok a kapillárisba be voltak forrasztva. Megismételtem az összes előbb leírt kísérleteket, azonban ebben az esetben az összes effektusok elmaradtak.

Ez az utóbbi eredmény arra mutat, hogy jogosan tételeztem fel a felületi nedvességréteg alapvető szerepét. Ennek alapján az aktivitás csökkenését arra lehetne visszavezetni, hogy a reakciókomponenseknek, illetve termékeknek a katalizátor aktív helyeihez való jutását, illetve onnan való távozását a nedvességhártya akadályozza. Mivel a nikkeldrótok esetében az aktivitás függ ugyan az oldat p_h -jától, egy ilyen függés azonban platinázott platinadrótok alkalmazásakor nem észlelhető, világos, hogy a p_h -hatás nem az adszorbeált nedvességréteg hidrogénionaktivitásától származik.

Az észlelt jelenségek a következő meggondolás segítségével lennének magyarázhatók. Az adszorbeált vízhártya hidrogén-, illetőleg hidroxilionaktivitása kétségkívül függ a külső oldat p_h -jától. Ez a vízhártya kiterjed az egész felületre és a platinakorom szivacsos szerkezete és szakadozottsága következtében mind a platinával, mind az alap gyanánt szolgáló nikkeldróttal is érintkezik. Lehetséges mármost, hogy magában a reakcióterben helyi galvánelemek keletkeznek, melyeknek *EME*-je az oldat p_h -jának változásával megváltozik és ennek következtében változik a platinára reákenyszerített hidrogéntenzio is. Ha a p_h kicsi, a platinaréteg hidrogéntenziója mindenesetre nagyobb, mint magas p_h esetében. Ebből az következne, hogy a platina nagyobb mértékű hidrogénnel való telítődésének nagyobb reakciósebesség felel meg.

Ez az összefüggés kétféleképen jöhetne létre. Először is lehetséges, hogy a platina magasabb hidrogéntenziójának megfelelően az aktív centrumok környezetében nagyobb számú reakcióképes hidrogén atom fordul elő. Ily módon tehát a centrumok aktivitása növekedik. Másrészt azonban — mint arra alább még rámutatok — joggal feltételezhető, hogy csak a platinaoxydból redukált platina katalizál. Ha a platinaoxydok, mint az valószínű, a platina felületi rétegében oldódnak, akkor a redukált platina mennyisége a platinaréteg hidrogéntenziójától függne, tehát növekedő hidrogéntenzióval az aktív helyek száma is növekednék. Hogy az érintett lehetőségek közül melyik felelhetne meg a valóságnak, azt a rendelkezésre álló kísérleti anyag alapján eldönteni nem lehet.

A katalizátor működésének mechanizmusát illetőleg azt tapasztaltam, hogy a kimerült kontaktfelület kizárólag elektrolitos oxigénfejlesztéssel reaktiválható. A reakció ebben az esetben 5—7 perces indukciós periódus után folyik le. Ez ellenben elmarad, ha az elektrolitos oxidációt elektrolitos hidrogénfejlesztés követi, valamint akkor is, ha a katalizátor reakció előtt hidrogén- vagy aethyléngázzal hosszabb ideig érintkezik.

Említésre méltó adatot szolgáltathat még az az észlelés, hogy teljesen száraz gázelegy alkalmazásakor a különben aktív drótok katalizáló hatása erősen csökken. Nedvesség jelenléte (egy csepp víz a reakcióterben) a reakció normális lefolyását eredményezi.

Az ismertetett adatok birtokában a katalizátorfelület viselkedése a következőképpen lenne magyarázható. Ismeretes, hogy valamely platinafelületen elektrolitikus oxigénfejlesztés következtében magasabb platinaoxidok, illetve hidroxidok keletkeznek.¹ Ezek az oxidok kataliziskor nyilván fontos szerepet játszanak, mivel a regeneráláskor az elektrolitikus oxidáció feltétlen szükségesnek bizonyul. Azonban nem ezek a platinaoxidok maguk katalizálják a reakciót, — ezt bizonyítja az észlelt indukciósperiódus is — hanem valamely belőlük keletkezett redukciós termék. (V. ö. az indukciósperiódusnak előzetes redukció után való elmaradásával.)

Ez a magyarázat összhangban van *Bredig* és *Allolio* vizsgálatával,² akik azt találták, hogy oxigén atmoszférában porlasztott platina-katalizátor, amely valószínűleg PtO_2 -ből áll, csupán egy indukciósperiódus eltelte után katalizál. Az indukciósperiódus végén, tehát közvetlenül a reakció megindulása előtt a katalizátoron röntgenográfiailag fémes platinát sikerült kimutatniok.

Hogy az ily módon keletkezett aktív katalizátor és a közönséges platina állapota között mi a különbség, arra nézve az eddigi megfigyelések felvilágosítást nem nyújtanak. A kérdés tisztázása céljából további kísérletek vannak folyamatban.

Összefoglalás.

1. Megvizsgáltam platinázott platina-, illetve nikkeldrótok katalitikus aktivitásának és voltapotenciáljának összefüggését az aethylen hidrogénezési reakció példáján. A voltapotenciál változását a katalizátor-drót kinyúló végén végzett elektrolitikus hidrogén-, illetve oxigénfejlesztéssel idéztem elő.

2. Platinázott nikkeldrótok esetében a reakciósebesség elsősorban azon oldat p_H -jától függ, melyben a polározás történt; magának a polározásnak a reakciósebességre határozott befolyása nem állapítható meg. Platinázott platinadrótok katalitikus hatása a p_H -tól függetlennek mutatkozik.

3. A jelenségek magyarázatául feltételezhető, hogy a katalizátorfelületen nedvességhártya keletkezik, mely a külső oldattól függő savanyúsággal rendelkezik. Nikkeldrótok esetében a katalizátorfelületen kialakuló helyi galvánelemek működése következtében a platina a vízhártya savanyúságától függő módon telítődik hidrogénnel. Az effektusokat ez a hidrogéntenzio okozza.

4. Megvizsgáltam a reaktiválás feltételeit, amelyekből a katalitikus hatás módjára következtettem.

Az intézet igazgatójának, *Dr. Buchböck Gusztáv* ny. r. tanár úrnak állandó meleg érdeklődéséért és értékes tanácsaiért e helyen is köszönetet mondok. Ugyancsak köszönöm *Dr. Lengyel Béla* úrnak szíves segítségét.

¹ L. pl. *F. Förster*, Elektrochemie wässeriger Lösungen, IV. kiadás, 201. old.

² *G. Bredig* und *R. Allolio*, Z. physikal. Chem. 126, 41, 1927.

Könyvismertetés.

Imperial Agricultural Bureaux Council, Medical Research Council and Reid Library: A táplálkozási irodalom kivonatai és szemléje. (*Nutrition Abstracts and Reviews, Aberdeen, Scotland.*)

Miután a kémia egyik ágának, a táplálkozás-, illetve takarmány-kémianak irodalmát úgy tudományos, mint gyakorlati kutatások során mindinkább gyarapítják és az ezen körben felhasznált, de máshol is alkalmazható elemzési és egyéb eljárások leírásai sokszor nem kimondottan kémiai, hanem olyan más szakfolyóiratokban (mezőgazdasági, orvosi, állatorvosi, vagy állattenyésztési) látnak napvilágot, melyek általában ritkán állnak kémikus rendelkezésére, figyelemreméltó az angol Imperial Bureau of Animal Nutrition-nak azon elhatározása, midőn egy a táplálkozás-szaki irodalom rövid ismertetését és szemléjét tartalmazó folyóiratot bocsát közre. A kb. 150 oldal terjedelemmel angol nyelven megjelenő füzeteknek mindjárt az első fejezete állandóan kémiai készülékek, elemzési módszerek leírását, továbbá szénhidrátok, fehérjék, zsírok, egyéb szerves, úgyszintén szervetlen anyagok vizsgálatait tartalmazza, majd a hidrogénion-koncentráció mérésével foglalkozik. A második (Tápanyagok kémiai összetétele), valamint a harmadik rész (A táplálkozás élettana) is főképen kémiai tárgyú dolgozatok kivonataiból áll. Ezek mellett az összes többi fejezetben számos kémiai vonatkozás található. A folyóirat, melynek első két száma a közelmúltban látott napvilágot, kiváló szakemberek tollából egyes tárgykörökre vonatkozó ismereteink mindenkor állásáról összefoglaló szemléket is közöl. A kifogástalan pontossággal összeállított szemle úgy tudományos, mint gyakorlati téren becses és hízagpótló segédeszköz lesz a kémikusnak. Tekintve, hogy előfizetők az egyes tárgykörökről szóló referátumokat különlenyomatok alakjában is kaphatják, lehetővé tették, hogy a szakember az őt érdeklő irodalmat kiválogathassa és összegyűjthesse.

Dr. Kurelec Viktor.

Hydrochemische Methoden in der Limnologie mit besonderer Berücksichtigung der Verfahren von L. W. Winkler, von *Dr. Rezső Maucha.* Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart 1932. X+174 lap. Ára RM 18.—.

Mint már a címből is látható, szerző a munkában összegyűjtötte Winkler Lajos professzor analitikai módszerei közül azokat, melyek vízvizsgálatoknál alkalmazhatók. A módszerek kiválasztásánál figyelemmel volt arra, hogy víznek, főképen limnologiai szempontból való vizsgálatát sokszor helyszínen kell elvégezni, ezért lehetőleg egyszerű eszközökkel gyorsan elvégezhető, amellet pontos eljárásokra van szükség. E feltételeknek a Winkler-féle közismert eljárások kiválóan megfelelnek és emiatt alig kellett a könyvbe más módszereket felvenni.

A vízmintavevő készülékek és alkalmazási módjuknak ismertetése (8—16. l.) után a vízben oldott gázok (oxigén, levegő, széndioxid) mennyiségének meghatározására szolgáló módszerek vannak részletesen leírva (16—78. l.). Az oldott elektrolitek anionjainak és kationjainak (79—127. l.), végül a szerves anyagok és bomlási termékeiknek meghatározási módjai egészítik ki a könyvet.

Magyar szakkörök figyelmét az elmondottak után nem kell különösen felhívni a könyvre, hiszen Winkler professzor módszereinek kiválósága és a szerzőnek szakavatottsága a vízvizsgálatok terén közismertek.

Dr. Plank Jenő.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1932. évi május hó 31-én, október hó 25-én és november hó 29-én tartott 257., 258. és 259. ülése.

257. ülés. *Zemplén Géza* elnök a megjelentek üdvözlése után bejelentette, hogy a 3 év előtt választott tisztikar mandátuma lejárt és ezért az ügyrend értelmében titkos szavazással elnököt, alelnököt, jegyző-szerkesztőt és hat szerkesztőbizottsági tagot kell választani. *Dubovitz Hugó, Csűrös Zoltán* és *Plank Jenő* felszólalása után elnök jelölőbizottság kiküldetését javasolta és felkérte *Vázsony Lajos, Marschall Ferenc* és *Buzágh Aladár* tagtársakat, tegyenek javaslatot a tisztségek betöltésére. Rövid megbeszélés után *Vázsony Lajos* előterjesztette a bizottság

javaslatát és elnök elrendelte a szavaszt. A szavazatok összeszámlálására felkérte a jelölőbizottság tagjait.

Míg a szavazatok összeszámlálása folyt, *Gedeon Tihamér* „A magyar bauxitok járulékos elegyrészeiről” tartott előadást, melyhez *Györki József* szólt. Előadó válasza után *Vázsony Lajos* tett jelentést a választás eredményéről. A leadott 39 szavazólap között egy üres volt, az érvényes szavazatok száma 38. Megválasztatott elnökké: *Zemplén Géza* (37), alelnökké: *Halmi Gyula* (23), jegyző-szerkesztővé: *Plank Jenő* (33). A szerkesztőbizottság tagjai: *Bugarszky István* (37), *Buchböck Gusztáv* (37), *Karlovsky Geyza* (37), *Sigmond Elek* (36), *Szarvasy Imre* (37), *Varga József* (35).

258. ülés. *Endrédy Endre* „A vas, aluminium és króm jodátjairól”, utána *Mauthner Nándor* „Vizsgálatok a 3-methylgallus savról” és „Benzoylchlorid hatása dimethylpyrogallolra” címmel tartottak előadásokat. *Zemplén Géza* hozzászólása után az ülés véget ért.

259. ülésen *Erdey-Grúz Tibor* tartott előadást „A higanyelektrodok polározási kapacitásáról”. Az előadás után *Buzágh Aladár* kért néhány felvilágosítást az előadótól, majd *Schay Géza* hozzászólása után *Zemplén Géza* elnök megköszönte az érdekes előadást és az ülést bezárta.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefele nyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

1961 MAJ-2 1971 AUG

RENDKÍVÜLI ÁRKEDVEZMÉNY

A KÖZELGŐ KARÁCSONYI ÜNNEPEK
ALKALMÁBÓL.

Társulatunk választmánya, hogy kiadványaink
beszerzését tagtársainknak és állandó elő-
fizetőinknek megkönnyítse a karácsonyi
ünnepek alkalmából összes raktáron levő
kiadványaink árát tetemesen leszállította.

A kedvezmény 60–80%

Az ajándéknak alkalmas munkák címeit feltűnően szedettük.

A leszállított árak csak december 31-ig érvényesek!

Kedvezményes áron kapható kémiai tárgyú munkák a következők:

Buchböck: Fizikai-kémiai mérőműszerek. 211 rajzzal. 8—1.60 P.

*Gsell: A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének
módszerei.* 62 rajzzal. 6—2 P.

Králik—Sass: Technikai kémiai vizsgálati módszerek. 8—3 P.

Rhorer: Az atomok szerkezete. (Különlenyomat a Természettudo-
mányi Közlönyből.) 1—0.20 P.

Scheitz és Plank: A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrá-
val. 7—2 P.

Schmidt: A kristálytan története. 63 rajzzal. 3—1 P.

Szathmáry László:

Magyar alkémisták.

452 oldal terjedelmű, 115 rajzzal és 1 színes táblával díszített
mű. Bolti ára fűzve 10 P, kötve 12 P. Kedvezményes ára tag-
társainknak fűzve 4 P, kötve 6 P.

Vuk Mihály:

Az élelmiszerek kémiai technológiája.

79 ábrával, 20 ív terjedelemben. Bolti ára fűzve 8 P, kötve 10 P.
Kedvezményes ára tagtársainknak fűzve 3 P, kötve 5 P.

Weszelszky: A radioaktivitás. 52 képpel. 5—1.50 P.

Zemplén G.: Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk. 30 rajzzal.
6—2 P.